

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Pierre-Louis VUILLERMOZ

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

**Réalisation d'un dispositif de mesure
de conductivité thermique**

Applications

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juillet 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD

Président

F. DAVOINE

L. EYRAUD

H. GUENNOG

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0036

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Pierre-Louis VUILLERMOZ

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Réalisation d'un dispositif de mesure de conductivité thermique

Applications

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juillet 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD

Président

F. DAVOINE

L. EYRAUD

H. GUENNOC

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965



UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie

MM. LAVOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
CEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique électricité

MM.PICARD Claude
SCHMITT
LAURENT
ROT
BETHOUX
Mlle CALAIS
GUSAKOW
Mlle THOMAS

Mathématiques
Physique M.P.C.
Chimie organique
Mathématiques
Mathématiques T.M.P.
Mathématiques C.S.U.
Physique
Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint

M.PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M.BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M.ROUX

-:-:-

Ce travail a été réalisé dans les Laboratoires du Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Je prie son Directeur, Monsieur le Professeur R. BERNARD, qui a accepté de présider la Commission d'Examen, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur L. EYRAUD a été à l'origine de cette étude. Je l'assure de mes bien vifs remerciements pour les conseils et les encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Il m'est particulièrement agréable de pouvoir exprimer ma très grande reconnaissance à Monsieur le Professeur F. DAVOINE. Après avoir orienté mes études d'Ingénieur, Monsieur le Professeur F. DAVOINE, dans l'atmosphère amicale qu'il a su créer autour de lui, n'a cessé de m'aider tant par ses suggestions, ses judicieuses directives ou ses indulgentes critiques, que par le réconfort apporté aux heures de découragement.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur H. GUENNOG, Chef de Laboratoire au Centre de Recherches Physico-Chimiques de la C.S.F. pour le bienveillant intérêt qu'il m'a témoigné.

Enfin, je ne saurais oublier Monsieur J.L.MACQUERON, Maître Assistant, dont l'expérience et les conseils pertinents m'ont été très précieux, ainsi que tous mes camarades de laboratoire pour leur constante et sympathique collaboration.

-:-:-:-:-

INTRODUCTION

CHAPITRE I - GENERALITES

I-I. Equation de la chaleur

I-II. Etat actuel de la théorie de la conductivité thermique

CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-I. Fluxmètre à couples classiques

II-I-1. Appareillage

II-I-2. Théorie

II-I-3. Résultats expérimentaux. Conclusion

II-I-4. Contacts thermiques

II-II. Fluxmètre à semi-conducteurs

II-II 1. Appareillage

II-II-2. Théorie

II-II-3. Etalonnage

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-I. Quelques résultats à température ambiante

III-II. Etude de la variation de la conductivité thermique avec la température

III-III. Etude de la transformation quadratique cubique dans des solutions mixtes de BaSrTiO_3

III-IV. Etude du durcissement structural dans le duralumin

III-V. Influence des défauts dans les halogénures alcalins

CONCLUSION

INTRODUCTION

Pendant longtemps, les difficultés expérimentales, jointes aux insuffisances mathématiques, ont fait négliger les phénomènes thermiques qui constituent pourtant un vaste champ de travail et un moyen précieux de mise en évidence des imperfections cristallines.

En effet, les lois régissant la transmission de la chaleur dans les solides, à l'échelle microscopique, sont loin d'être entièrement connues. Mais il est certain qu'elles font intervenir la nature exacte des forces interatomiques, de même que la présence et la structure des défauts ponctuels. Ainsi apparaît l'intérêt présenté par les mesures de conductivité thermique.

Les principes de toutes les mesures de conductivité thermique reposent sur deux grandes techniques déjà anciennes :

- Les méthodes dynamiques (1, 2, 3, 4) dérivées de celle d'Angström soumettent l'échantillon à une attaque thermique sinusoïdale. La connaissance de la différence d'amplitude et du déphasage entre deux points de celui-ci fournit la diffusivité $D = \frac{k}{\rho c}$ ou k , ρ et c désignent respectivement la conductivité thermique, la masse spécifique et la chaleur spécifique à volume constant. Si ce procédé possède de réelles qualités :

- rapidité,
- facilité, pas de problème de contact thermique,
- souplesse, possibilité d'emploi à haute température tout en évaluant les pertes,

il nécessite, par contre, des échantillons de dimensions importantes et une manipulation annexe permettant de déterminer le produit $\rho \cdot c$ et sa variation éventuelle avec la température.

- Les méthodes statiques, transposition directe des mesures électriques de résistances se réduisent toujours à la connaissance :

- d'une différence de température et d'un flux pour des mesures absolues (5, 6)
- de deux différences de température ou de deux flux et d'une résistance thermique pour des mesures relatives (7, 8, 9, 10, 11).

Elles répondent au désir de suivre les évolutions de la conductivité en fonction de la température, mais leur fondement théorique supposant un régime d'état stationnaire rend toute étude très longue, souvent imprécise et difficilement reproductible parce que tributaire des contacts thermiques.

Cette étude se propose de décrire une méthode susceptible de suivre de faibles évolutions de la conductivité thermique et de déceler les dégagements de chaleur liés à la formation ou la migration de défauts.

CHAPITRE I - GENERALITES

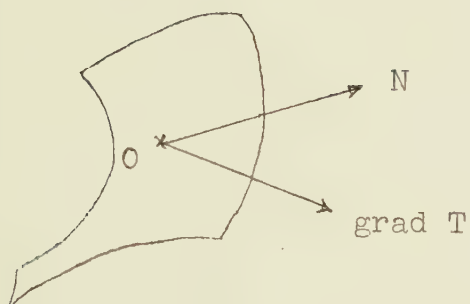
I-I. EQUATION DE LA CHALEUR

I-II. ETAT ACTUEL DE LA THEORIE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

I-II.1. Diffusion aux frontières du cristal

I-II.2. Diffusion phonon-phonon

I-I- EQUATION DE LA CHALEUR



Soit O un point d'un élément de surface dS convenablement orientée. L'hypothèse de Fourier définit la densité $\vec{\Phi}$ du flux de chaleur à travers cette surface par l'équation :

$$\vec{\Phi} = -k \vec{\text{grad}} T$$

$\vec{\text{grad}} T$ représentant le gradient thermique au point O et k le tenseur de conductivité thermique, tenseur du second ordre. Les relations d'Onsager déduites de considérations sur les transformations thermodynamiques irréversibles permettent de simplifier k qui, dans le cas de cristaux de haute symétrie, peut se réduire à un scalaire. Aussi, nous ne considérerons, dans ce qui suit, que des cristaux cubiques.

Dans un milieu qui n'est pas le siège d'un dégagement interne de chaleur, la loi de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\text{div } \vec{\Phi} = - \text{div} (k \vec{\text{grad}} T) = - \frac{\partial}{\partial t} (\rho cT)$$

où ρ et c représentent la masse et la chaleur spécifique .

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho cT) &= \vec{\text{grad}} T \text{ grad } k + k \text{ div } \vec{\text{grad}} T \\ &= \frac{dk}{dT} (\vec{\text{grad}} T)^2 + k \Delta T \end{aligned}$$

En supposant ρ , c et k indépendants de la température, nous obtenons une équation qui convient généralement pour tous les problèmes thermiques classiques :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c} \Delta T = D \Delta T$$

Cependant, pour les régimes transitoires ou périodiques, cette équation aboutit à un paradoxe physique puisqu'elle suppose que l'effet est directement proportionnel à la cause, ce qui, mathématiquement, se traduit par une vitesse qui tend vers l'infini avec la fréquence. Pour lever cette anomalie, certains auteurs (12, 13) utilisant une analogie électrique purement formelle, ont introduit un terme équivalent à une self de manière à transformer l'équation de la chaleur en une équation du type "Télégraphiste".

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c} \Delta T - \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \tau$$

où τ est une constante homogène à un temps.

L'équation précédente suppose implicitement que c vérifie la loi de Dulong et Petit. La validité d'une telle hypothèse se justifie par la théorie de Debye selon laquelle c a pour expression :

$$c = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx$$

avec $x = \frac{h\nu}{kT}$

θ_D température de Debye définie par ν_m , $\left(\theta_D = \frac{h\nu_m}{kT} \right)$

Soit, en développant :

$$c \approx 3 R \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 + \dots \right]$$

avec $T > \theta_D$.

Nous remarquons que, même pour $T \simeq \theta_D$, c est constant à 5 % près.

Quant à la loi de variation de k , le problème est beaucoup plus complexe. Nous examinerons en détail les différentes théories admises à ce jour.

I-II. ETAT ACTUEL DE LA THEORIE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE (14,15)

Le transport de l'énergie dans un cristal peut être assuré aussi bien par les électrons (leur contribution est essentielle dans les semi-conducteurs et surtout dans les métaux) que par les phonons, voir même par les photons, pour les très hautes températures.

Ces différents processus ne sont pas indépendants, mais nous supposerons les interactions suffisamment faibles pour que la conductivité thermique se présente sous la forme d'une somme de deux termes.

$$k = k_e + k_L$$

où k_e et k_L sont dus, respectivement, à la participation des électrons et à celle du réseau.

Le premier terme k_e est bien connu. Il est lié à la conductivité électrique σ et à la température par la loi de Wiedemann-Franz-Lorentz (16).

$$k_e = L\sigma T \text{ où } L : \text{nombre de Lorentz}$$

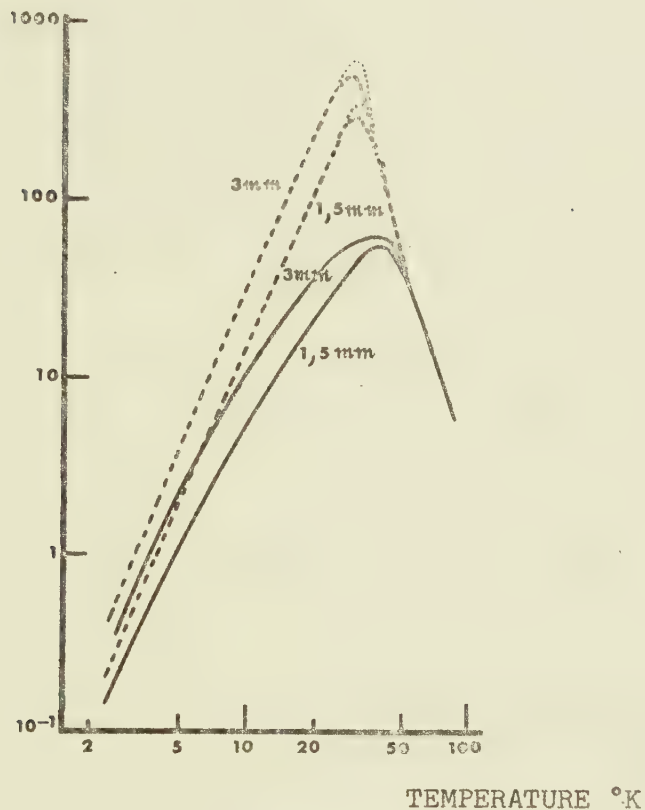
$$\text{pour un semi-conducteur } L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 \quad \frac{k}{e} = 86,4 \text{ } \mu\text{V}/^\circ\text{K}$$

L'influence du réseau est beaucoup plus délicate à évaluer. L'application d'un gradient de température sur un cristal modifie la distribution statistique de l'énergie. Les phonons, diffusant de la région chaude vers la région froide, créent un déséquilibre thermique, donc un flux de chaleur qui persisterait indéfiniment, même en l'absence du gradient, s'il n'existait pas des processus tendant à rétablir cet équilibre. La résistance thermique provient de tous les phénomènes qui limitent la diffusion des phonons (17).

Pour un cristal idéal, nous n'envisagerons que deux composantes à cette résistance thermique :

- la diffusion aux frontières du cristal,
- les processus "N" et "U".

CONDUCTIVITE
THERMIQUE $W/C^{\circ}Cm$



COURBES THEORIQUES {
 (---- COURBE DEDUITE DE LA THEORIE DE KLEMENS (1951)
 (.... COURBE OBTENUE PAR ADDITION DES RESISTANCES
 THERMIQUES

COURBES EXPERIMENTALES —————

fig. 1 - INFLUENCE DE LA DIMENSION D'UN CRISTAL SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE
d'après Berman).

I-II-1. Diffusion aux frontières du cristal (Figure 1)

Aux très basses températures, De Haas et Biermasz (1938) puis Peierls (18) et Casimir (19) signalent des variations anormales de la conductivité thermique. Elle passerait, en effet, par un maximum vers 10°K. Peierls interprète ce phénomène en l'attribuant à la diffusion des phonons aux frontières du cristal. En 1938, Casimir et Berman (20) démontrent, effectivement, que la conductivité est proportionnelle au diamètre d de l'échantillon et au cube de la température

$$k_L \simeq AdT^3$$

Cette loi est, en général, assez bien vérifiée.

I-II-2. Diffusion phonon-phonon

La théorie de Debye, malgré son insuffisance, introduit des notions fort utiles. Debye identifie le cristal à un milieu continu dans lequel le flux de chaleur se transmet par des ondes élastiques indépendantes. Il montre que si ces ondes d'agitation thermique sont purement harmoniques, l'amplitude de l'une quelconque d'entre elles reste constante rendant impossible l'établissement d'un gradient de température. Il attribue alors l'amortissement d'amplitude à l'anharmonicité de vibration du réseau qui rend compte également de la dilatation thermique.

Peierls (18), en 1929, quantifie les vibrations du réseau (phonons) et démontre que les couplages phonon-phonon sont dus à l'anharmonicité des forces interatomiques. (L'énergie potentielle du cristal exprimée en fonction du déplacement atomique contient des termes d'ordre supérieur à 2). En présence d'un gradient de température, la distribution des phonons est perturbée, des collisions avec annihilation ou création de phonons tendent à rétablir l'équilibre et donnent naissance à la résistance thermique.

Deux sortes de collisions sont possibles :

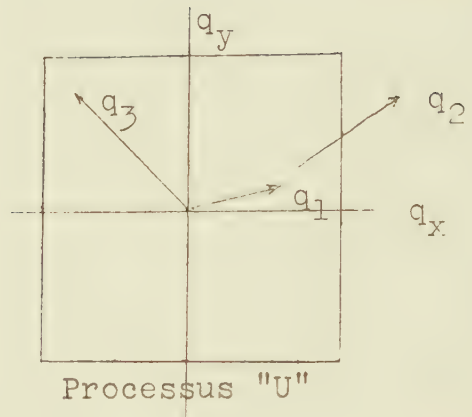
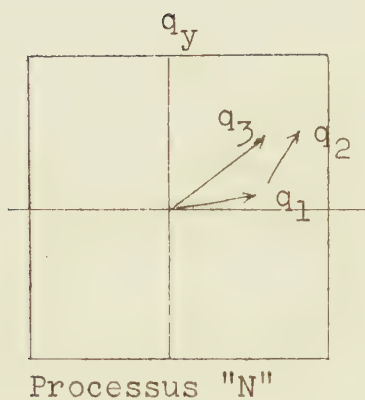
-- Les processus "N" conservent l'énergie et la quantité de mouvement

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

$$q_1 + q_2 = q_3$$

ce qui suppose que, par leur nature, ils ne peuvent pas participer directement à la résistance thermique (les vecteurs d'onde q_1 et q_2 des deux phonons et leur somme q_3 sont donc toujours à l'intérieur de la première zone de Brillouin).

Appliquons, quelques instants, un gradient thermique à un cristal. Les phonons, n'étant soumis à aucune résistance, prendraient un mouvement perpétuel et conduiraient ainsi à une expression infinie de la conductivité thermique. Ce paradoxe ne peut être levé qu'en introduisant les processus "U" ou tout autre mécanisme susceptible de créer une résistance.



Structure carrée

Cependant, s'ils ne participent pas directement à la conductivité thermique, les processus "N" assurent un équilibre statistique des phonons et facilitent leur diffusion.

--Les processus "U" (Umklapp) entraînent un changement de direction du flux d'énergie après collision, donc une résistance thermique :

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

$$q_1 + q_2 = q_3 + G$$

G: vecteur du réseau
réciproque

A haute température, les phonons peuvent se trouver dans des modes de vibration élevés. La somme $q_1 + q_2$ s'étendrait au-delà de la première zone de Brillouin. Il se produit alors une réflexion, analogue à celle de Bragg, qui engendre une résistance thermique. La probabilité de ce phénomène croissant avec la température, la résistance thermique augmente donc.

Peierls fait remarquer qu'un processus "U" suppose une énergie minimum du phonon de $\frac{k\theta_D}{2}$ (k constante de Boltzmann, θ_D température de Debye) et que la probabilité pour qu'il ait une telle énergie est :

$$\frac{\theta_D}{(e^{\frac{kT}{\theta_D}} - 1)^{-1}}$$

Définissons le libre parcours moyen des phonons par une relation analogue à celle de la théorie cinétique des gaz.

$$k = \frac{1}{3} c_v \cdot v \ell$$

où c_v est la chaleur spécifique par unité de volume,
 v la vitesse des phonons
 ℓ le libre parcours moyen entre deux collisions.

Cette équation, bien que ne faisant pas intervenir les processus "N", permet de décrire les variations de la conductivité en fonction de la température.

Deux cas sont à considérer :

$T \ll \theta_D$. La théorie de la chaleur spécifique de Debye fournit $c_v \simeq AT^3$ d'où :

$$k_L = k_0 T^3 \exp \frac{\theta_D}{kT}$$

$T \gg \theta_D$

$$c_v = \text{Constante}$$

$$k_L \simeq k_0 T^{-1}$$

Pour certains matériaux, ces deux lois ne concordent pas avec l'expérience. Cette théorie a été améliorée par la suite. Pomeranchuk (21) fait intervenir des termes anharmoniques d'ordre supérieur à 3, mais ceux-ci ne deviennent importants qu'à haute température. Klemens (22) essaie de tenir compte, simultanément, des défauts dus aux isotopes dans le cristal -les seuls que l'on connaisse bien- et de leurs conséquences : effet anharmonique dû à la distorsion autour de l'imperfection, variation locale de la constante élastique, influence du champ de contraintes.

Callaway (23), supposant toujours que le spectre de vibration $c(\omega)$ des phonons est isotrope et limité à la seule branche acoustique, élaborera une théorie pour les basses puis les hautes températures. Holland (24) introduira, plus tard, l'effet de l'anisotropie. Cependant, toutes ces théories s'avèrent insuffisantes car elles généralisent l'hypothèse de Debye,

$$k = \frac{1}{3} c_v \cdot v \cdot \ell$$

$$\text{où } k = \frac{1}{3} \int c(\omega) \delta(\omega) \lambda(\omega) d\omega = \frac{1}{3} \int c(\omega) v^2(\omega) \tau(\omega) d\omega$$

$\tau(\omega)$: temps de relaxation.

La loi en T^{-1} n'est donc pas vérifiée expérimentalement.

Aussi, différents auteurs ont cherché à exprimer k_L à partir d'une grandeur beaucoup plus accessible à l'expérience. C'est ainsi que Tavernier (25) introduit un paramètre Γ pour évaluer le rôle des fluctuations de masse et propose une relation de la forme :

$$Tk_L = c' A^{-\frac{5}{4}} T_f^{\frac{7}{4}} \rho^{\frac{1}{2}} \Gamma \left(\frac{T_f}{T} + c'' \right)^{-\frac{1}{2}}$$

T_f : température de fusion.

qui se vérifie très bien.

L'étude des phénomènes thermiques est donc extrêmement complexe et nous pouvons dire, qu'à l'heure actuelle, les connaissances en physique du solide sont insuffisantes pour élaborer une théorie microscopique parfaite du mécanisme de la conductivité thermique dans les solides.

-:-:-:-

CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-I. FLUXMETRE A COUPLES CLASSIQUES

II-I-1. Appareillage

II-I-2. Théorie

II-I-3. Résultats expérimentaux. Conclusion.

II-I-4. Contacts thermiques

II-II FLUXMETRE A SEMI-CONDUCTEURS

II-II-1. Appareillage

II-II-2. Théorie

II-II-3. Etalonnage

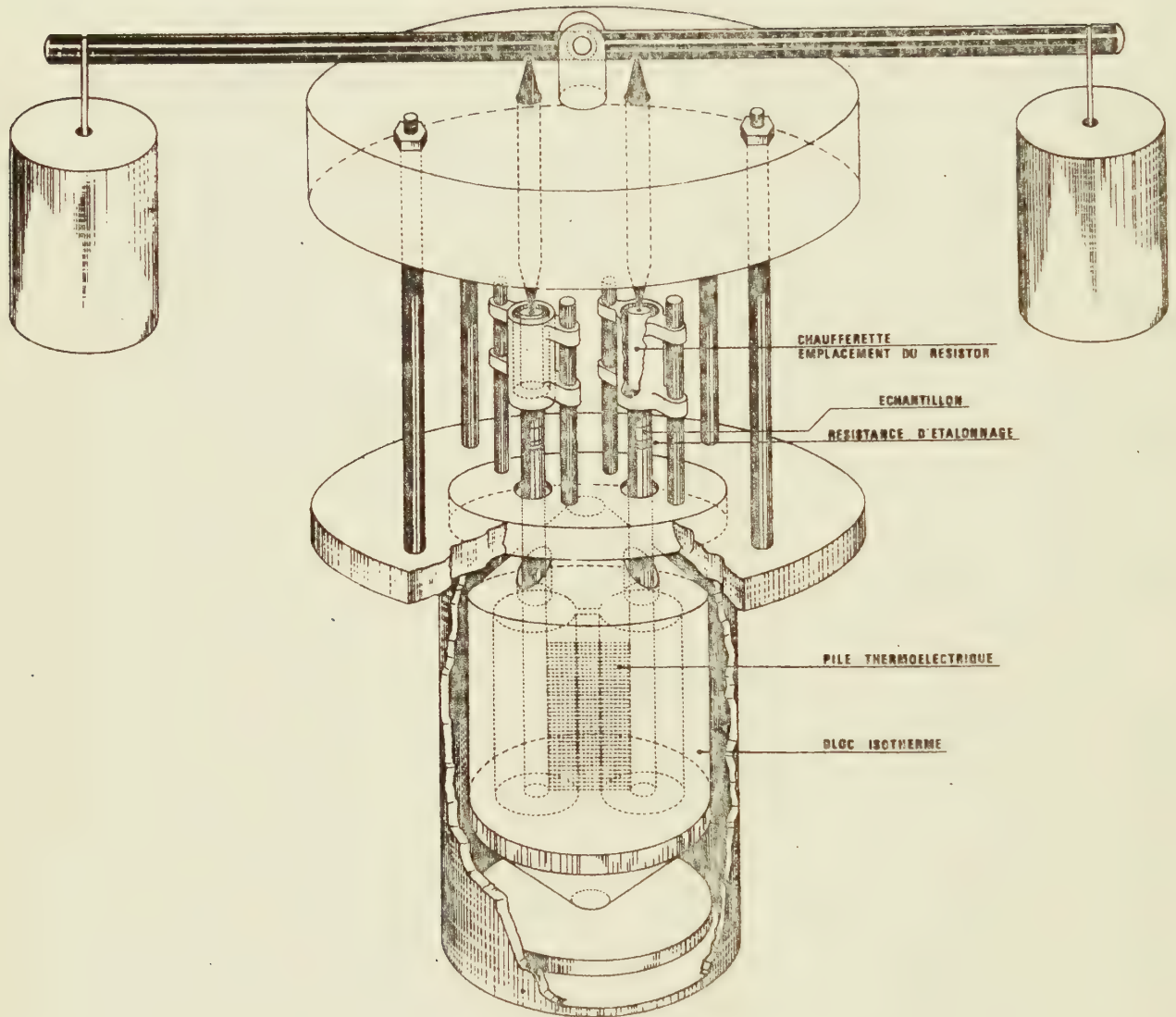


fig. 2 - VUE D'ENSEMBLE DU FLUXMETRE A COUPLES CLASSIQUES

II-I. FLUXMETRE A COUPLES CLASSIQUES

II-I-1. Appareillage

Nos premiers travaux ont porté sur un appareil mixte susceptible d'effectuer aussi bien des mesures relatives que des mesures absolues. Dans ce but, nous disposons, en série, un fluxmètre thermique, un échantillon et un élément chauffant. La conductivité se déduit de la détermination simultanée d'un flux et d'une différence de température ΔT .

$$\frac{\tau}{\phi} = k \frac{S}{\ell} \Delta T$$

k : conductivité thermique

S et ℓ : surface et longueur de l'échantillon.

Nous supposons que le flux s'établit suivant une seule direction.

Le fluxmètre comprend essentiellement (26)
(figure 2) :

- deux tiges de cuivre cylindriques évidées intérieurement de manière à diminuer leur capacité calorifique. Leur face supérieure porte-objet est plane et entourée d'un petit épaulement immobilisant l'échantillon. Un fil résistant bobiné dans une gorge située au voisinage immédiat de cette surface permet un étalonnage absolu du fluxmètre dans des conditions analogues à celles des mesures.
- une barrette de 50 couples chromel-alumel relie thermiquement ces deux tiges ; un film de polyester du type Mylar assure l'isolement électrique.

Le chauffage est obtenu, par effet joule, dans des résistances bobinées sur des mandrins de cuivre assujettis à se déplacer suivant l'axe des barres précédentes. Un dispositif à rotule, dans la partie inférieure de ces chaufferettes, diminuerait l'influence des résistances de contact et nous permettrait de n'être plus tributaire d'échantillons à faces planes parfaitement parallèles (figure 4).

Un contrepoids exerce sur l'ensemble une pression constante réglable à volonté.

La différence de température, apparaissant aux bornes de l'échantillon, est mesurée par un couple formé par les supports de cuivre et un fil fin de constantan logé dans une rainure diamétrale et soudé à l'étain (suppression de la résistance de contact du couple). Pour les matériaux conducteurs, une mince feuille de polycarbonate (Makrofol e = 6μ) isole les deux extrémités de l'échantillon.

L'ensemble est placé dans un thermostat à enceintes multiples dont la gamme de températures est comprise entre l'ambiante et 100°C . La régulation est assurée par un thermomètre à contact (figure 7).

Les forces électromotrices produites (flux et température) sont enregistrées par deux suiveurs de spot de type photodyne associés à un galvanomètre Kipp und Zonen A 54 et Sefram G 10. Pour un levier optique de 1 mètre, nous atteignons une sensibilité de 100 microwatts par millimètre.

La sensibilité en température est donnée par la formule $d\theta = \frac{g}{\alpha}$ où g est la constante du galvanomètre; α le pouvoir thermo-électrique.

Nous avons utilisé deux sensibilités, l'une des deux conduisant à shunter le galvanomètre.

1) Faible sensibilité : $d\theta = \frac{g}{\alpha} = \frac{6,55 \cdot 10^{-2}}{42} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/mm}$

2) Grande sensibilité : $d\theta = \frac{g}{\alpha} = \frac{17,3 \cdot 10^{-3}}{42} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C/mm}$

La précision de ces mesures est de 2 %.

L'appareil ainsi décrit offre l'avantage d'être différentiel aussi bien thermiquement qu'électriquement.

II-I-2. Théorie

Nous supposons les deux cellules identiques dans une enceinte isotherme de température θ (figure 3).

soient : μ leur capacité calorifique
P les pertes latérales
p les pertes par la barrette des couples
 W_1 et W_2 les puissances dissipées dans chacune des cellules à l'instant t
 θ_1 et θ_2 leurs températures au même instant.

Nous avons :

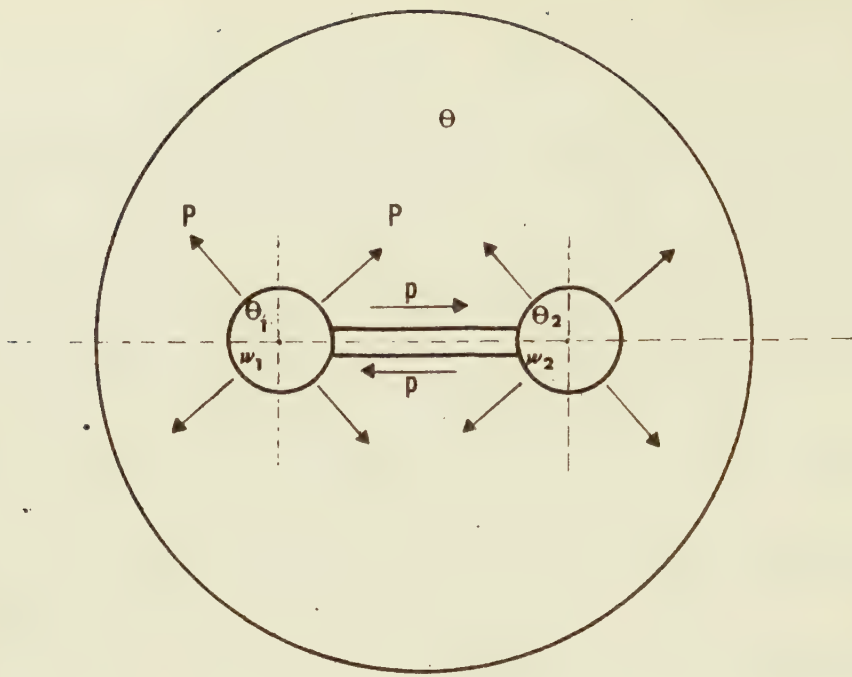


fig. 3 - FLUXMETRE A COUPLES CLASSIQUES. VUE DE DESSUS

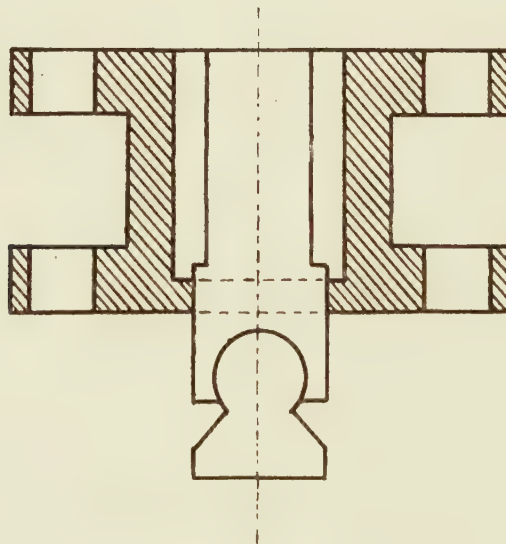


fig. 4 - FLUXMETRE A COUPLES CLASSIQUES. CHAUFFERETTE AVEC ROTULE

$$W_1 = \mu \frac{d(\theta_1 - \theta)}{dt} + P (\theta_1 - \theta) + p(\theta_1 - \theta_2)$$

$$W_2 = \mu \frac{d(\theta_2 - \theta)}{dt} + P(\theta_2 - \theta) + p(\theta_2 - \theta_1)$$

$$|W_1 - W_2| = \mu \frac{d(\theta_1 - \theta_2)}{dt} + (P + 2p) (\theta_1 - \theta_2)$$

L'appareil fournit une tension E proportionnelle à la quantité $(W_1 - W_2)$

$$|W_1 - W_2| = aE$$

Si g est la constante du galvanomètre et Δ sa déviation en millimètre :

$$g(\theta_1 - \theta_2) = \Delta$$

d'où :

$$|W_1 - W_2| = \frac{\mu}{g} \frac{d\Delta}{dt} + \frac{P + 2p}{g} \Delta$$

En régime permanent, nous mesurons donc une déviation proportionnelle au flux :

$$|W_1 - W_2| = \varphi = \frac{P + 2p}{g} \Delta$$

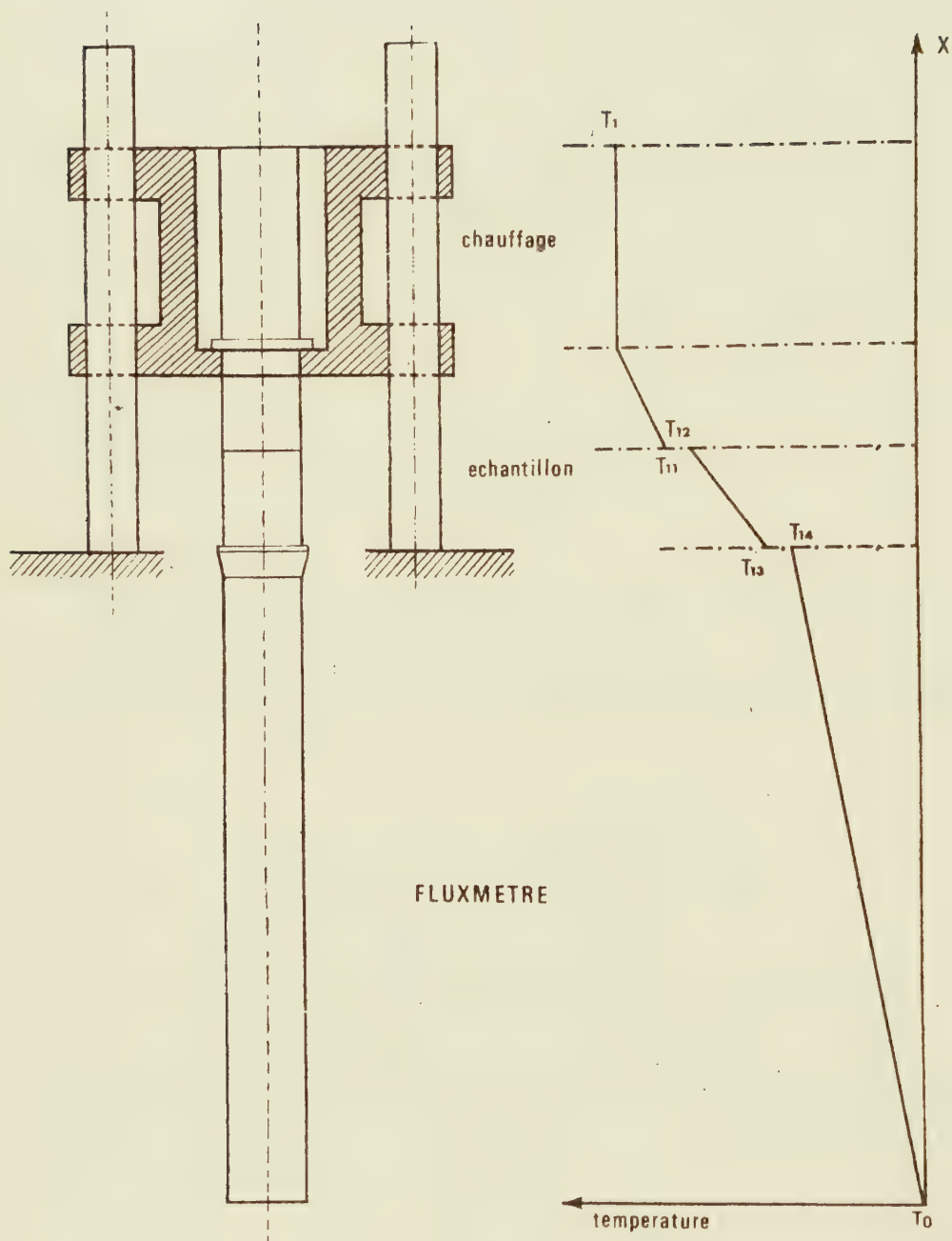


fig. 5 - DISTRIBUTION DE LA TEMPERATURE LE LONG DE L'APPAREIL

Les couples n'étant pas directement fixés sur l'échantillon, nous sommes conduit à introduire, dans le calcul de la conductivité, deux résistances de passage R_c en plus de la résistance inconnue R_1 . Celles-ci traduisent les chutes de température $(T_{11}-T_{12})$, $(T_{13}-T_{14})$ à travers les surfaces de contact (figure 5).

$$\text{Soit : } dW = \varphi = \frac{dT}{R_1 + 2 R_c} = \frac{1}{\frac{l}{k} \frac{l}{S} + 2 R_c} \quad dT = T_{11} - T_{14}$$

$$k = \frac{l}{S} \frac{\varphi}{dT - 2 R_c \varphi}$$

$$\text{ou encore : } k = \frac{l}{S} \frac{p_i}{1 - 2 R_c p_i}$$

p_i représentant la pente de la droite $\varphi = f(dT)$

l et S sont respectivement les longueur et surface de l'échantillon.

La détection et la mesure des très faibles gradients thermiques qui interviennent dans toutes nos expériences constituent une source d'incertitude incompatible avec la précision sur les autres grandeurs ($\frac{\Delta \varphi}{\varphi} = \frac{1}{100}$; $\frac{\Delta l}{l} = \frac{5}{1000}$). Pour diminuer l'erreur relative, nous avons enregistré directement la quantité $(T_1 - T_0)$ au lieu de $(T_{11} - T_{14})$ en disposant les couples à chacune des extrémités de l'appareil.

Dans ces conditions appelons :

T_1 et T_0 les températures prises respectivement par la face supérieure de la chaufferette et la face inférieure du fluxmètre,

R_1 et R_0 les résistances thermiques de l'élément chauffant et du fluxmètre,

Nous avons (figure 5)

$$\varphi = \frac{T_1 - T_{11}}{R_1} = \frac{T_{11} - T_{12}}{R_c} = \frac{T_{12} - T_{13}}{R_i} = \frac{T_{13} - T_{14}}{R_c} = \frac{T_{14} - T_0}{R_0} = \frac{T_1 - T_0}{R + R_i}$$

$$R = R_1 + 2R_c + R_0$$

La droite $\varphi = f(T_1 - T_0)$ nous permet de définir :

$$p_i = \frac{1}{R + R_i} \quad \text{soit} \quad \frac{1}{R_i} = \frac{p_i}{1 - Rp_i} = k \frac{S}{\ell}$$

d'où :

$$k = \frac{\ell}{S} \frac{p_i}{1 - Rp_i}$$

Cette équation exige deux étalonnages, l'un pour φ , l'autre pour dT .

Nous supposons R_c constant pour une pression et un état de surface donnés quelle que soit la nature du corps en contact (cette hypothèse est valable pour des flux faibles).

Substituons à l'échantillon une mince feuille d'or ou de nickel qui, sans intervenir thermiquement (résistance thermique R_i négligeable) crée une résistance de passage $2R_c$ équivalente à celle introduite par l'élément étudié.

Nous obtenons ainsi la valeur $R = \frac{1}{p_1}$

p_1 : pente de la droite $\varphi = f(T_1 - T_0)$

Dans bien des cas, nous avons jugé préférable d'effectuer des mesures relatives de manière à supprimer les étalonnages.

D'après les notations précédentes, nous avons :

$$\frac{p_1}{p_i} = \frac{R + R_i}{R}$$

soit :

$$\frac{p_1 - p_i}{p_i} = \frac{R_i}{R}$$

ou :

$$k = \frac{l}{S} \frac{1}{R} \frac{p_i}{p_1 - p_i}$$

Au cours de tous nos enregistrements, nous avons rencontré de grosses difficultés de stabilité provenant, d'une part du fluxmètre dont le principe n'est pas thermodynamiquement différentiel et, d'autre part, de l'obligation d'employer un galvanomètre (Kipp) de très grande sensibilité. Celui-ci fut,

d'ailleurs, placé dans une cage de Faraday thermostatée.

Remarque (27)

Les mesures de température constituant l'une des principales difficultés de notre méthode, nous avons essayé de nous en affranchir en soumettant tous les échantillons au même gradient thermique. Le réglage manuel de la puissance de chauffage s'étant avéré très difficile, nous l'avons remplacé par un procédé basé sur un puits de chaleur à température constante imposée.

Considérons un corps isolé dans l'espace qui est le siège d'un dégagement interne de chaleur. Si $\mathcal{P}$ est la puissance ainsi dégagée, et en admettant la validité de la loi de Newton, l'équation du système est :

$$s.h.\theta.dt + \rho.c.d\theta = \mathcal{P}.dt$$

où s est la surface latérale

h le coefficient d'échange superficiel.

En posant $\tau = \frac{\rho c}{sh}$ la solution de cette équation nous donne :

$$\theta = (\theta_0 - \frac{\mathcal{P}}{sh}) e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{\mathcal{P}}{sh}$$

La température tend donc asymptotiquement vers $\frac{\mathcal{P}}{sh} = T_1$.

Nous avons adapté ce principe à notre cas particulier en augmentant toutes les causes de dissipation thermique par conduction, convection ou rayonnement.

En supposant que les pertes par conduction le long de l'échantillon sont négligeables devant toutes les autres causes de fuite, nous avons pu déterminer la conductivité thermique en valeur relative.

En effet, l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\varphi(R_1 + R) = \frac{\mathcal{P}}{\text{sh}} - T_0$$

La courbe $\varphi = f(\mathcal{P})$ a pour pente : $\frac{1}{\text{sh}(R + R_1)}$

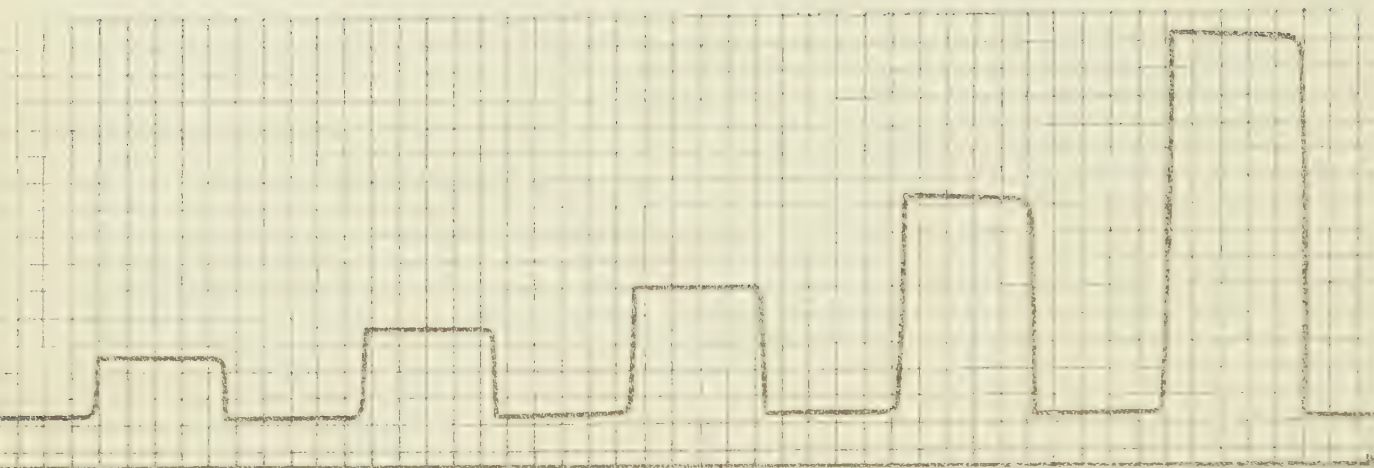
La quantité $\frac{1}{\text{sh} R}$ étant calculée comme précédemment.

Cette méthode est intéressante pour les isolants. Elle nous a fourni les bases du dispositif que nous adopterons, par la suite, dans lequel le puits de chaleur est le bloc de référence lui-même.

II-I-3. Résultats expérimentaux. Conclusion

Les échantillons se présentent sous une forme cylindrique de hauteur variable (2 à 10 mm) rendant ainsi les pertes très faibles.

Les mesures étant très longues, les courbes sont décrites automatiquement au moyen d'un asservissement électro-



Ordonnée : 1 division = 10 mm

Abscisse : 1 division = 8 mm 20

Fig. 6 - ENREGISTREMENT DU FLUX POUR DIFFÉRENTES PUISSANCES

mécanique. Un dispositif de commande périodique ferme un circuit qui comprend (figure 8) :

- un moteur (1 tour en 24 h) solidaire de l'axe d'un rhéostat de 1500Ω .
- un relais dont les contacts établissent ou interrompent l'alimentation continue de l'élément chauffant. (Lorsque le moteur est en rotation, le chauffage est supprimé).
- un enregistreur Meci mesure, à tout instant, l'intensité parcourant la résistance chauffante de constantan.

Les enregistrements obtenus en fonction du temps $\varphi = f(t)$ (figure 6) et $i = f(t)$ permettent de tracer les droites $\varphi = f(dT)$.

Les résultats furent très concluants pour les isolants comme le téflon et l'afcodur dont les propriétés thermiques et mécaniques sont telles que les résistances de passage deviennent négligeables ($2 R_c \ll R_i$). Pour les métaux peu conducteurs de la chaleur tels que le plomb, l'étain, le zinc, les valeurs obtenues sont encore très bonnes à condition, toutefois, d'augmenter légèrement la hauteur de l'échantillon (10 mm) (Tableau 1).

Au-delà de cette limite, la prépondérance croissante des résistances de contact et les faibles écarts de température rendent toutes mesures illusoires. En effet, si nous travaillons avec des éléments de trop grandes dimensions, le flux de fuite devient incalculable.

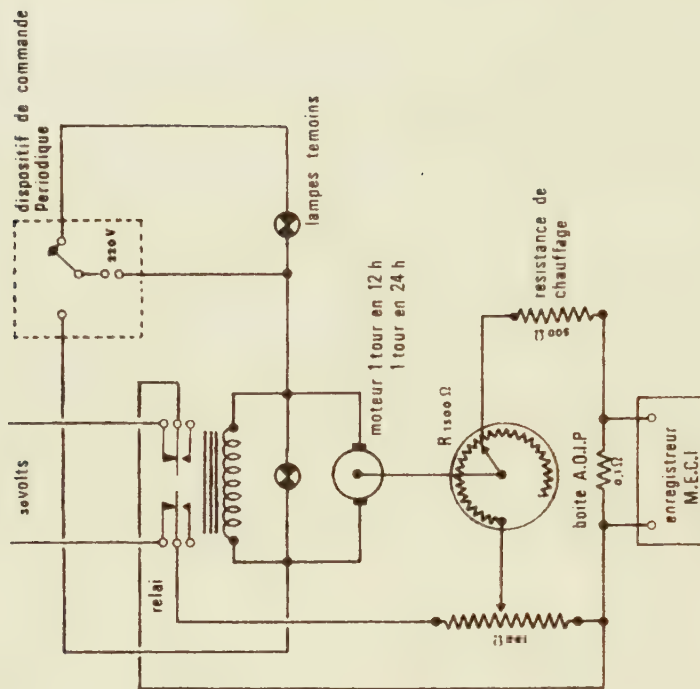


fig. 7 REGULATION DE TEMPERATURE

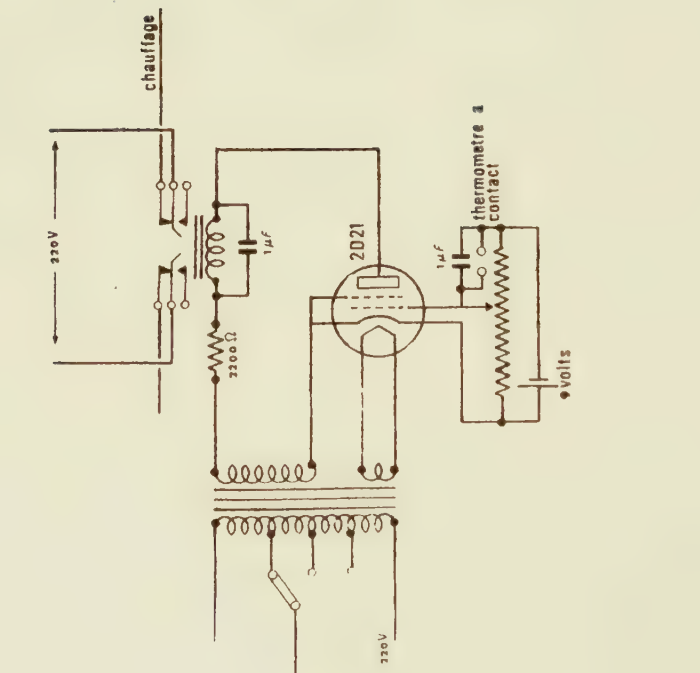


fig. 8 ASSERVISSEMENT ELECTROMECHANIQUE

Tableau 1

Eléments	Valeur trouvée W/cm	Littérature
Plomb	0,349	0,352
Zinc	0,272	0,270
Cuivre	0,831	0,927

Cet appareil nous a permis surtout d'étudier l'influence des résistances de passage. Nous lui reprochons essentiellement :

- sa forte constante de temps : une manipulation dure une journée.
- sa sensibilité trop faible ne répondant pas au but recherché.
- une dérive importante résultant de son principe.
- une imprécision sur les températures incompatible avec les mesures sur les flux.
- enfin, ce procédé est difficilement adaptable sous vide sauf par immersion totale dans l'huile. Il présente, néanmoins, l'avantage d'utiliser des échantillons de faibles épaisseurs, donc de composition et de structure parfaitement bien définies.

II-I-4. Les contacts thermiques (28-29)

Ils apparaissent comme le principal obstacle à toutes mesures précises de conductivité thermique en régime statique. Leurs études systématiques sont cependant récentes et limitées encore à quelques cas particuliers. Nous avons

contact cuivre cuivre

surfaces polies mais non rodées

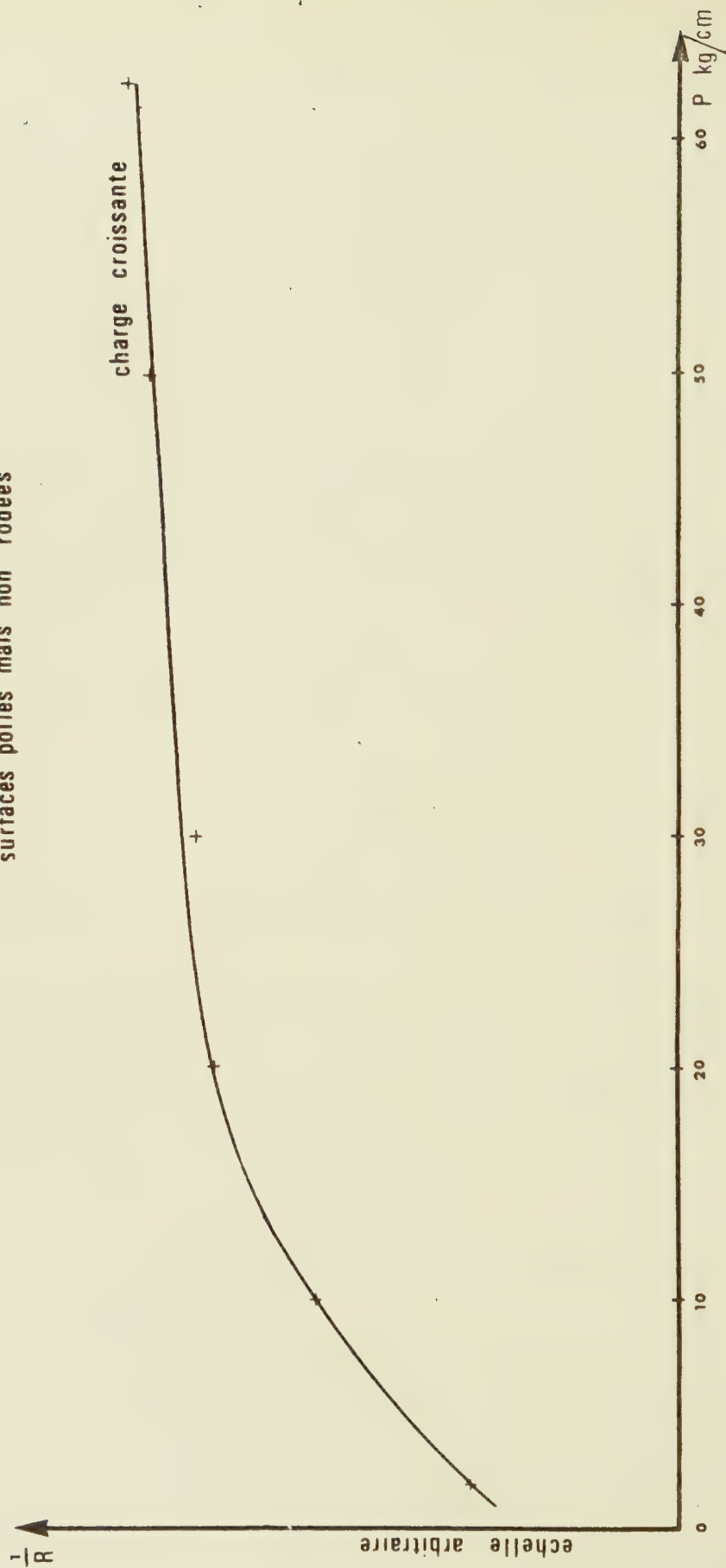
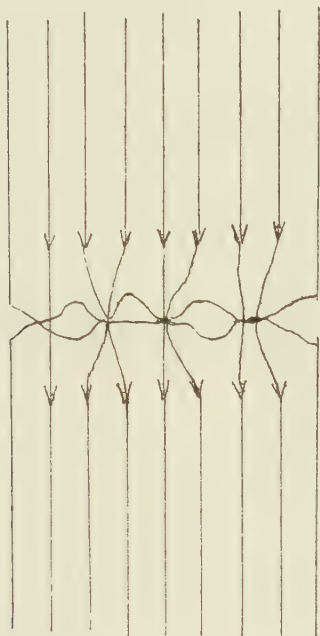


fig. 9 - VARIATION DE LA RESISTANCE DE CONTACT AVEC LA PRESSION

essayé d'évaluer leur importance dans une série de manipulations portant sur l'état de surface et la pression de contact,



Physiquement, les résistances de passage résultent des défauts des deux surfaces en regard. N'étant pas parfaitement planes, elles offrent au microscope l'aspect de creux et de bosses. L'interface est constitué par quelques points de contact et une mince couche d'air dont la conductivité est 1000 fois plus faible. L'écoulement du flux de chaleur se trouve donc perturbé.

La figure ci-dessus montre que la résistance tend vers une limite inférieure lorsque la pression augmente. L'évolution du contact au cours du temps nous incite à penser que lorsque la limite élastique du métal est dépassée, la résistance demeure constante, indépendante du temps et de la pression. D'autre part, nous avons observé qu'un poli métallographique, suivi d'un rodage des surfaces l'une contre l'autre, est suffisant pour assurer la reproductibilité des résultats et diminuer la pression limite jusqu'au voisinage de 3 à 10 Kg/cm². Pour parfaire le joint, les surfaces sont collées à l'huile de vaseline. Les résultats ainsi obtenus offrent une plus grande reproductibilité que ceux utilisant les couches vaporisées (Aluminium) ou la peinture à l'argent (figure 9).

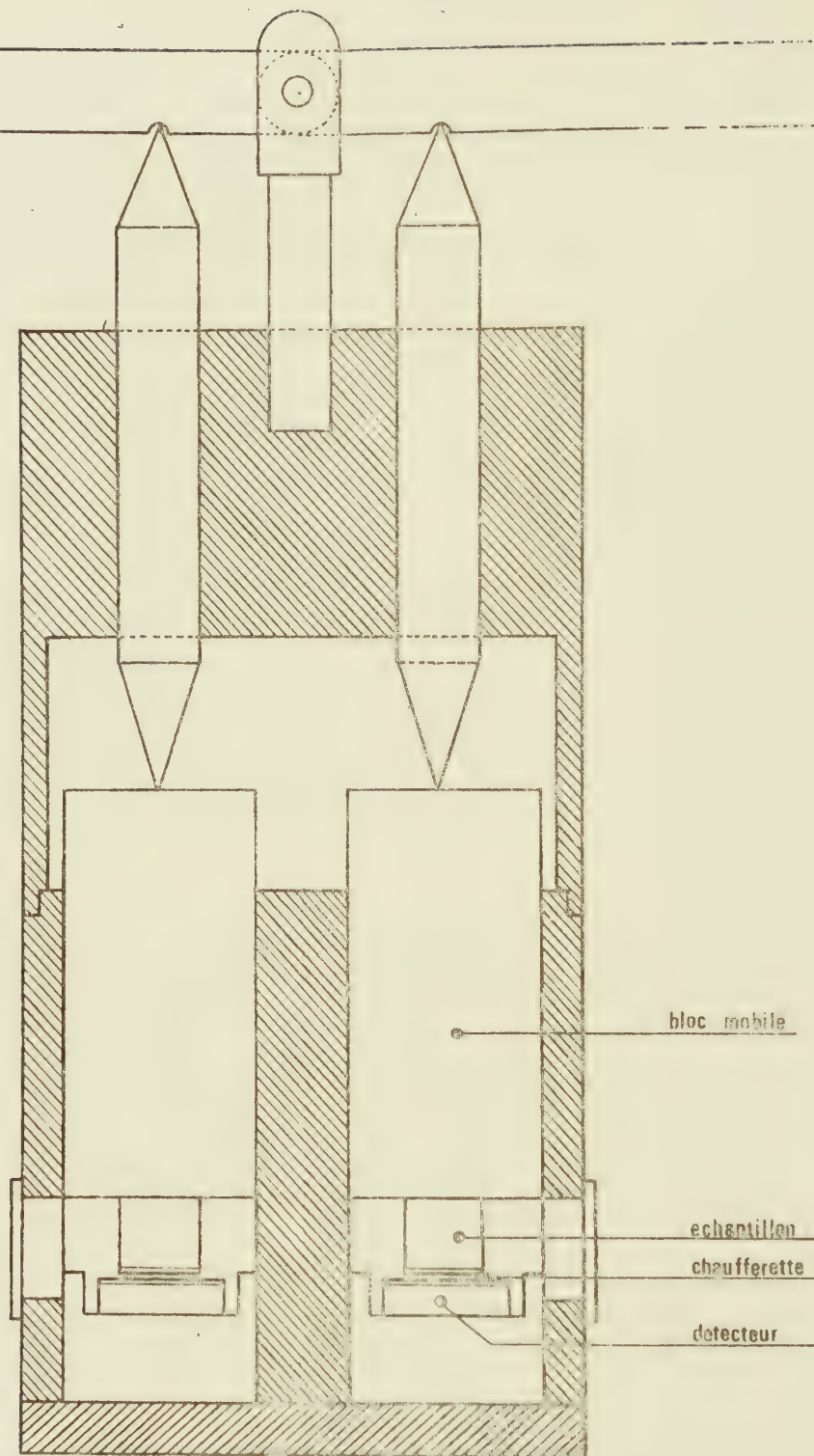


fig. 10 - SCHEMA GENERAL DU DISPOSITIF A SEMI-CONDUCTEURS

II-II. FLUXMETRE A SEMI-CONDUCTEURS

II-II-1. Appareillage (30) (Figure 10)

Au fluxmètre classique, nous avons substitué un dispositif à éléments semi-conducteurs.

Il comprend deux cellules absolument identiques constituées par (figure 11) :

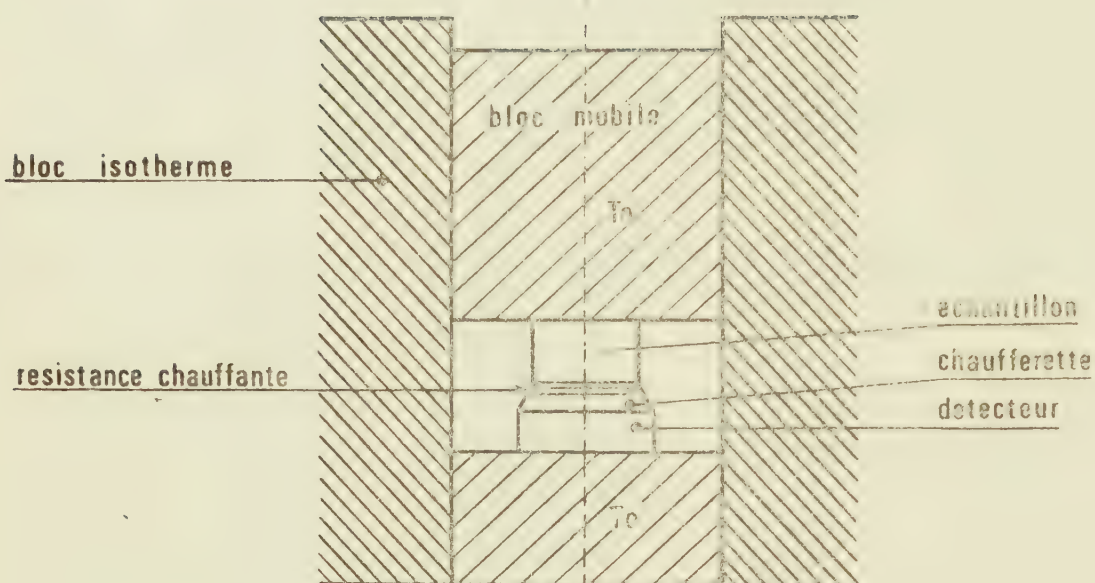
- un support en cuivre supposé isotherme et servant de surface de référence,
- un élément thermo-électrique de Tellure de Bismuth qui délivre une tension e proportionnelle à la différence de température ΔT apparaissant à chacune de ses extrémités :

$$e = \alpha \Delta T \quad \alpha \text{ coefficient Seebeck.}$$

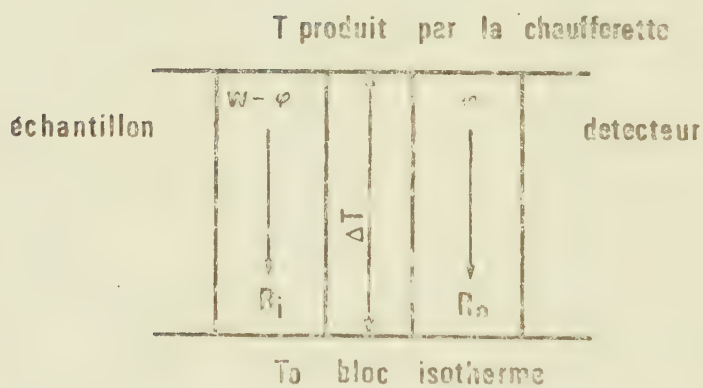
Si W est la puissance qui le traverse, R_0 sa résistance thermique, nous aurons :

$$W = \frac{\Delta T}{R_0} \quad \text{d'où} \quad e = \alpha R_0 W.$$

La tension e sera donc proportionnelle au flux. Nous définirons la sensibilité de l'appareil par le rapport $\frac{e}{W}$ exprimé en $\frac{\mu V}{mW}$.



SCHEMA d'une CELLULE



SCHEMA EQUIVALENT

fig. 11 - FLUXMETRE A SEMI-CONDUCTEURS. SCHEMA DE PRINCIPE

- une chaufferette de cuivre, porte-échantillon, dont le chauffage est assuré par une résistance de constantan, logée dans une gorge sous la surface porte-échantillon et noyée dans de l'araldite.

Ces différents éléments sont isolés électriquement par une feuille de 6μ de "Makrofol" et collés entre eux (araldite).

Pour supprimer toutes mesures de température, l'échantillon est en contact avec la chaufferette et avec le bloc isotherme par l'intermédiaire d'un cylindre de cuivre coulissant. Il shunte ainsi la résistance R_0 du fluxmètre.

La stabilité thermique de l'ensemble est assurée par une association différentielle de tous les éléments (détecteurs et échantillons).

L'appareil ainsi conçu présente un très faible encombrement.

II-II-2. Théorie

Soient : W la puissance dissipée par effet joule dans la chaufferette

R_0 la résistance thermique de l'élément détecteur

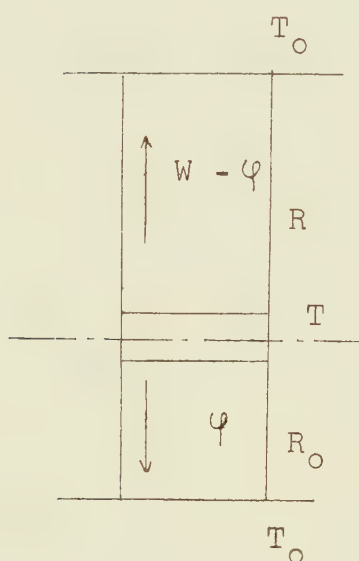
R la résistance thermique de l'échantillon

R_c la somme des résistances de contact de l'échantillon

S et ℓ la surface et la longueur de l'échantillon.

Nous supposons que le bloc de cuivre impose à la surface de l'échantillon, la température ambiante T_0 .

L'isotherme plan T constitue la frontière entre deux régions dont la température est T à l'une des extrémités et T_0 à l'autre. Soit φ le flux traversant le détecteur.



Le flux parcourant l'échantillon est alors $(W - \varphi)$ en supposant les pertes par rayonnement et convection négligeables.

Nous avons l'équation suivante :

$$R(W - \varphi) = R_0 \varphi \quad (1)$$

$$\text{d'où : } \frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} \left(\frac{W}{\varphi} - 1 \right) \quad (2)$$

Appelons Δ_0 la déviation produite sur l'enregistrement par une puissance W lorsque le détecteur ne supporte aucun échantillon et Δ la déviation lorsque le détecteur est shunté par un élément inconnu. La puissance initiale W étant maintenue constante :

$$(2) \text{ devient alors : } \frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} \left(\frac{\Delta_0}{\Delta} - 1 \right) \quad (3)$$

d'où :

$$k = \frac{l}{SR_0} \left(\frac{\Delta_0}{\Delta} - 1 \right) \quad (4)$$

Dans l'expression théorique précédente, nous avons négligé les résistances de contact et supposé que la

température T_o était imposée à la surface supérieure de l'échantillon. Ceci est physiquement impossible. Cependant, l'expérience prouve que le problème est soluble à condition de faire intervenir dans l'équation (4) une résistance supplémentaire en série avec l'échantillon, de valeur constante R_c .

$$R_c = \beta R_o \quad \text{avec } 0 < \beta < 1$$

L'équation devient alors :

$$R + \beta R_o = \frac{R_o}{\frac{\Delta_o}{\Delta} - 1}$$

soit :

$$k = \frac{\ell}{S R_o} \frac{\frac{\Delta_o}{\Delta} - 1}{1 + \beta - \beta \frac{\Delta_o}{\Delta}}$$

- Sensibilité de la méthode (figure 11 bis)

Etudions la variation de la quantité $\left| \frac{dk}{k} \right|$ en fonction du flux φ pour une variation $d\varphi$ donnée : $d\varphi$ représente la limite inférieure détectable.

$$\left| \frac{dk}{k} \right| = \frac{W}{W - \varphi} \frac{d\varphi}{(1 + \beta)\varphi - \beta W}$$

La courbe $\left| \frac{dk}{k} \right|$ fonction de φ présente un minimum pour une valeur particulière de φ qui est :

$$\varphi = \frac{W}{2} \frac{1 + 2\beta}{1 + \beta}$$

$$\text{soit } \left| \frac{dk}{k} \right| = (1 + \beta) \cdot \frac{4 d\varphi}{W}$$

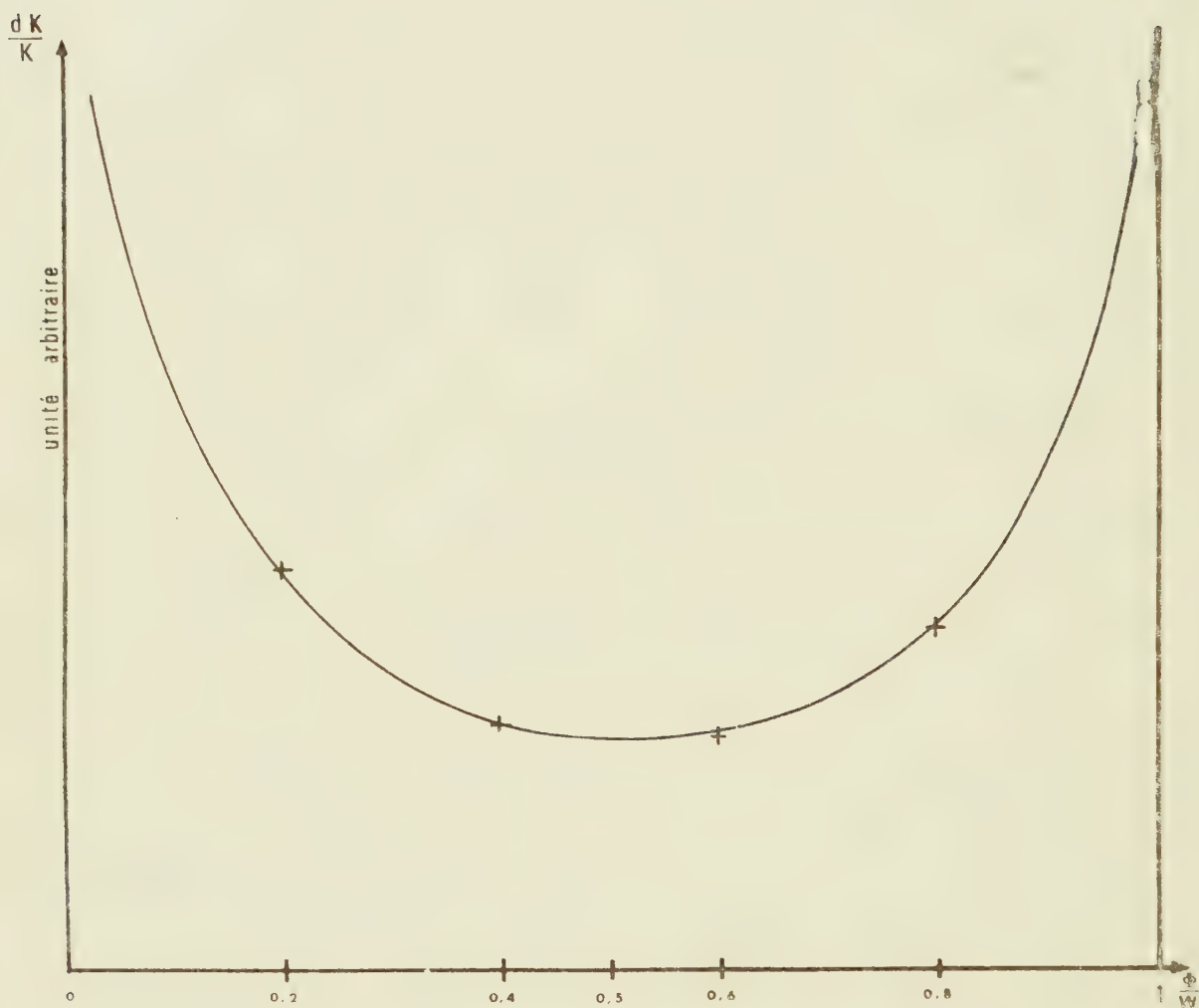


fig.11 bis—FLUXMETRE A SEMI—CONDUCTEURS: COURBE
DONNANT LA SENSIBILITE DE L'APPAREIL

Nous cherchons, expérimentalement, à nous placer dans ces conditions en adaptant la résistance du circuit d'étude.

- Evaluation des pertes

Elles sont de deux sortes :

a) Pertes par rayonnement

Soit E le pouvoir émissif des éléments détecteurs. Leurs surfaces latérales échangent, à tout instant, avec le bloc isotherme, une énergie rayonnante qui s'exprime par la loi de Stephan.

$$\begin{aligned} S k \frac{\delta T}{\delta n} &= - \sigma E S \left[(T_o + \Delta T)^4 - T^4 \right] \\ &= - 4 \sigma E S \Delta T T_o^3 \end{aligned}$$

si ΔT est suffisamment petit $\Delta T \leq 5^\circ\text{C}$.

b) Pertes par conduction et convection

Nous les supposerons proportionnelles à l'écart ΔT de température.

$$S k \frac{\delta T}{\delta n} = - k S \Delta T$$

La somme ψ_{f_o} de ces deux flux conduit à définir une résistance de fuite R_{f_o} .

$$S k \frac{\partial T}{\partial n} = \varphi_{f_0} = - (4 \sigma E T_0^3 + h S) T = \frac{T}{R_{f_0}}$$

$$R_{f_0} = \frac{1}{4 \sigma E S T_0^3 + h S}$$

qui shunte la résistance R_0 du détecteur.

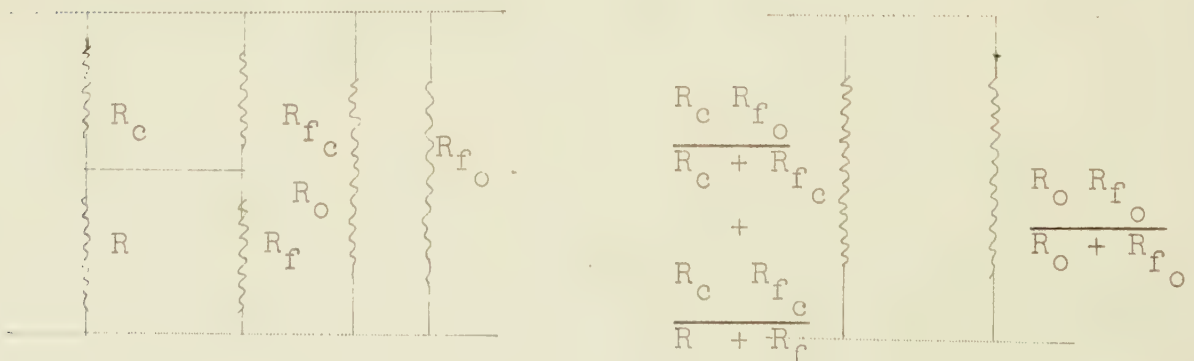
Appelons de même :

R_f la résistance de fuite de l'élément inconnu,

R_{f_c} la résistance de fuite des éléments constants (bloc mobile, partie supérieure de la chaufferette).

Le calcul théorique dans lequel nous admettons que la puissance joule est intégralement absorbée par l'élément chauffant ne s'applique que si $\frac{\varphi_f}{W}$ est très inférieur à l'unité, avec φ_f représentant la somme des flux de fuite, le long de l'échantillon du détecteur, de la chaufferette et du bloc mobile.

En utilisant des analogies avec les circuits électriques, nous allons évaluer la valeur corrigée des résistances.



Entre la valeur inconnue réelle et celle mesurée nous aurons une relation de la forme :

$$R_{\text{réelle}} = \frac{R_{\text{mesurée}}}{1 - \frac{R_{\text{mesurée}}}{R_f}} \neq R_{\text{mesurée}} \left(1 + \frac{R_{\text{mesurée}}}{R_f}\right)$$

Pour diminuer R_f , nous pouvons choisir des échantillons de faible épaisseur (hauteur 2 millimètres) ou, éventuellement, travailler sous vide secondaire.

Par exemple, pour un corps noir de 16 mm de diamètre, 2 mm de haut :

$$R_f = 5.57 \cdot 10^{-4} \text{ W/C}$$

ce qui est négligeable devant R .

II-II-3. Etalonnage

- Etalonnage en déviation (figure 12)

L'appareil fonctionnant à vide sans échantillon ni bloc mobile, nous avons tracé les courbes $\Delta_o = f(W)$ pour une gamme de températures variant de l'ambiante à 110°C. Les caractéristiques du fluxmètre dépendent surtout de l'élément détecteur dont la température maximum d'emploi est fixée à 125°C. (Il existe cependant des éléments fonctionnant jusqu'à 200°C). Ces courbes d'étalonnage sont des droites aussi bien sous vide secondaire (suppression totale des pertes par conduction h) qu'à la pression atmosphérique. Leur pente

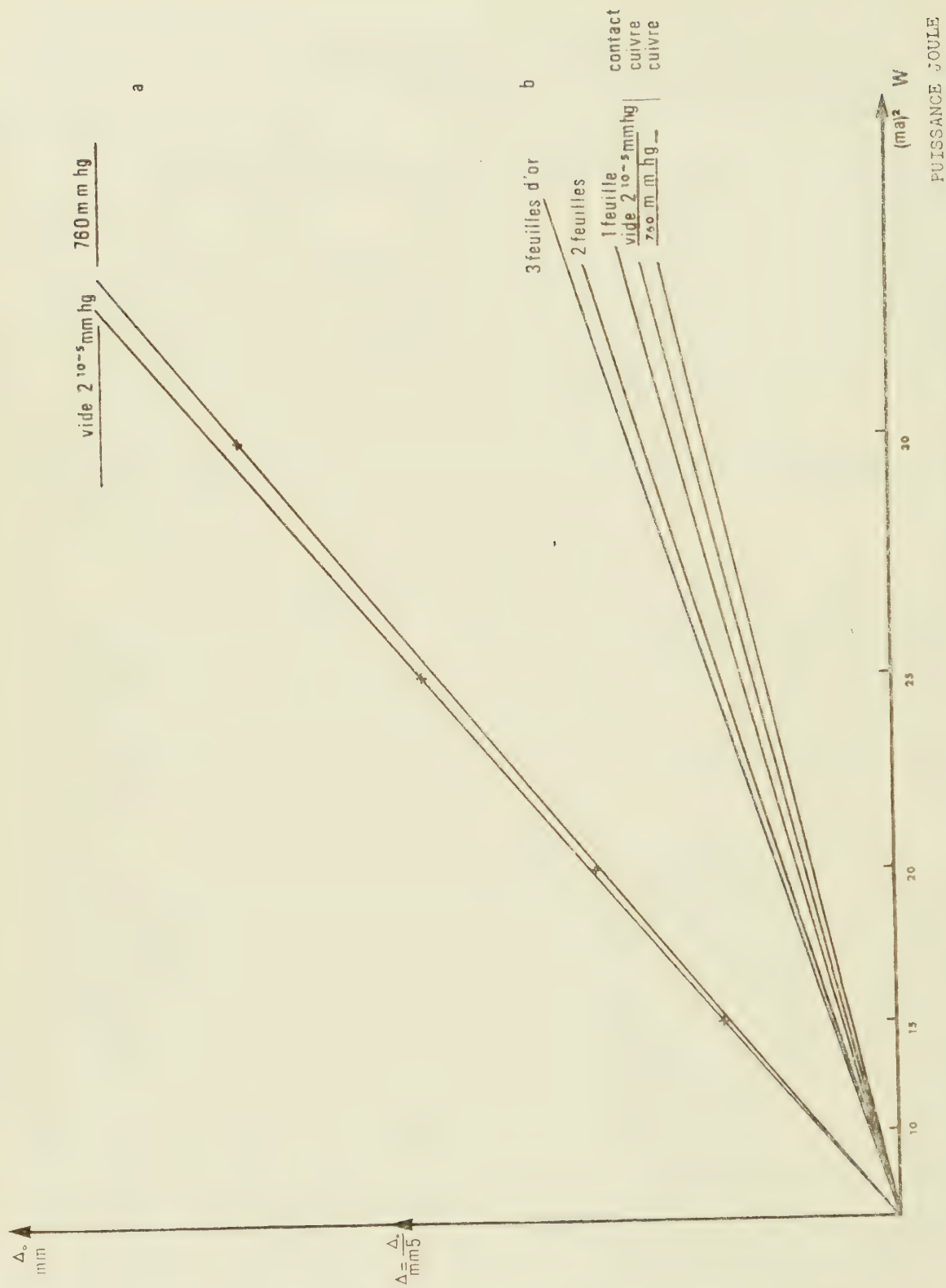


fig. 12 - COURBES D'ETALONNAGE { a - ETALONNAGE EN DEVIATION
b - DETERMINATION DE β

PUISSANCE JOULE

(mW) W

contact
cuivre
cuivre

est proportionnelle à $\frac{R_o R_{f_o}}{R_o + R_{f_o}}$, R_o étant constante pour une température donnée, il en sera de même pour R_{f_o} . Nous justifions ainsi les hypothèses faites sur les pertes. (Figure 12).

Nous avons rassemblé tous ces résultats sur une courbe donnant la variation de la sensibilité $\frac{d\Delta}{dW}$ en $\frac{V}{mW}$ en fonction de la température (figure 13).

-Détermination de la constante β et de R_o -----

Toutes les valeurs étant exprimées en fonction de la résistance R_o du fluxmètre et du rapport $\beta = \frac{R_c}{R_o}$, nous avons réalisé les deux étalonnages suivants :

La courbe $\varphi = f(W)$ ou $\Delta = f(W)$ tracée dans le cas où les blocs mobiles isothermes sont en contact direct avec les porte-échantillons, est une droite. Elle nous fournit la quantité β liée à sa pente

$$R_c (W - \varphi) = R_o \varphi \quad \text{soit} \quad \varphi = \frac{1\beta}{1 + \beta} W$$

ou en déviation :

$$\beta = \frac{R_c}{R_o} = \frac{\Delta_o - \Delta}{W - \varphi} = \frac{\varphi}{W - \varphi}$$



fig.13 VARIATION DE LA SENSIBILITE AVEC LA TEMPERATURE

Cet étalonnage a été effectué, comme précédemment, dans un intervalle de température compris entre l'ambiante et 110°C. β varie très légèrement d'une droite à l'autre (variation aléatoire, inférieure à 2 %).

Nous recommençons ensuite la même courbe (figure 12) en insérant, successivement, entre le porte-objet et le bloc mobile, des feuilles d'or de 5/100 de millimètre d'épaisseur destinées à créer les résistances de contact supplémentaires. Les résultats obtenus nous montrent que la correction à apporter à la quantité β trouvée est faible. Ceci nous conduit à penser que la valeur relativement importante de R_0 est due surtout au fait que la surface supérieure de l'échantillon n'est pas rigoureusement à la température T_0 . Il existe un faible gradient à l'intérieur du bloc mobile.

Nous calculons R_0 au moyen de deux échantillons de plomb et d'étain obtenus par fusion, puis écrouis et recuits successivement deux fois. Un tel traitement nous permet de les considérer comme homogènes.

Les résultats consignés sur les courbes ci-contre nous fournissent (figures 12, 14) :

$$\beta = 0,08$$

R_0 pour le plomb : 11,6°C/W

R_0 pour l'étain : 12,1°C/W

soit 11,8°C/W.

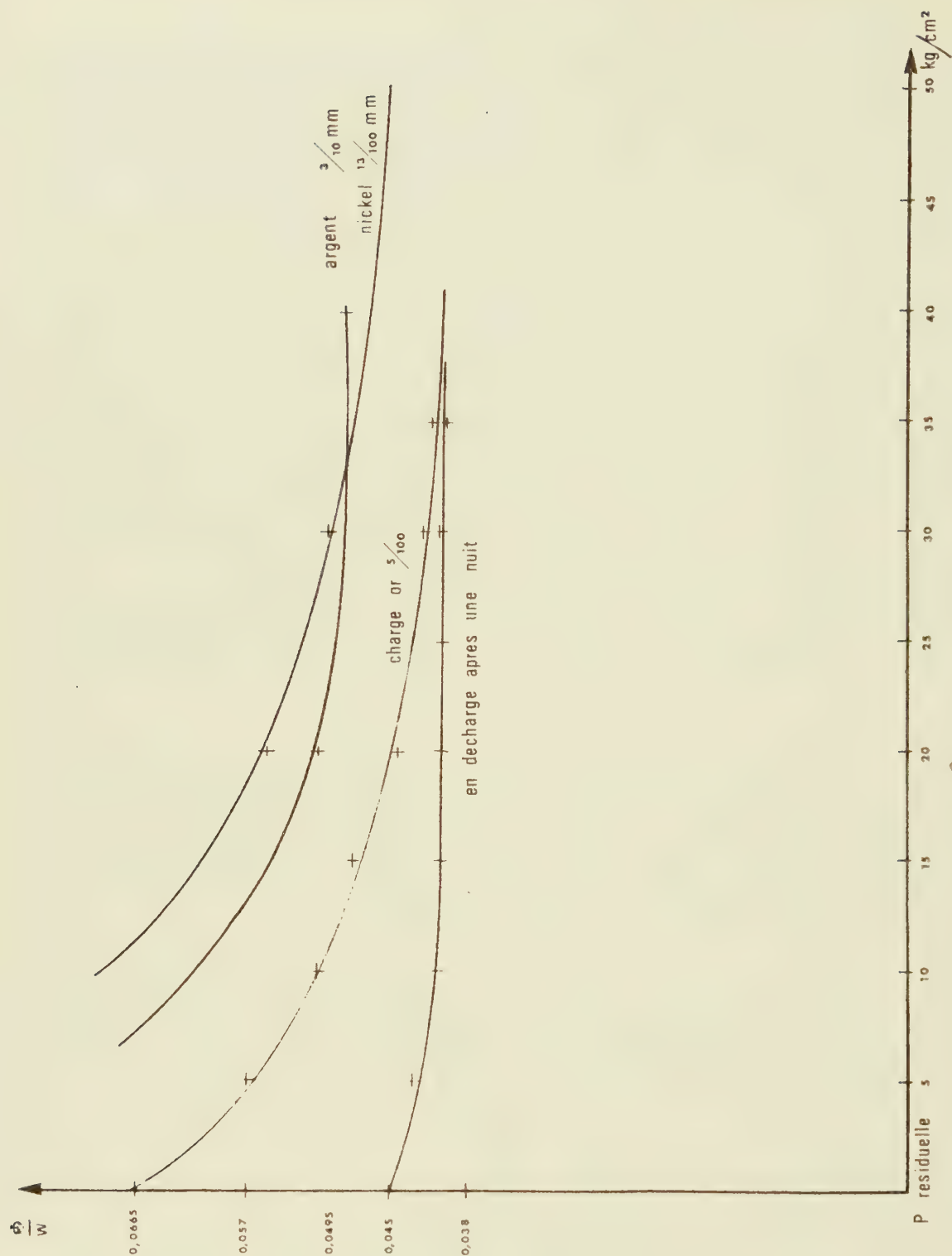


fig. 14 courbe $\frac{\phi}{W} = \frac{1}{1+\beta}$ en fonction de la pression

Vérification approximative : nous avons défini la sensibilité de l'appareil par le rapport $\frac{e}{W} = \alpha R_0$ exprimé en $\frac{\mu V}{mW}$.

En prenant $300 \mu V$ comme pouvoir thermo-électrique moyen du Tellure de Bismuth, nous aurons pour 18 couples $5400 \mu V$.

A $25^\circ C$, la courbe de sensibilité nous donne une valeur de $63,5 \frac{\mu V}{mW}$.

D'où :

$$R_0 = \frac{63,5}{5400 \times 10^{-3}} = 11,8^\circ C/W$$

Nous allons examiner notre dernière hypothèse qui supposait la valeur R_0 sensiblement constante dans la gamme de températures choisie. Cette vérification a été obtenue en utilisant deux éléments :

- l'un de fer à 1,1 % de Carbone (XC 110) que la littérature donne comme constant

$$k = 0,455 W/C^\circ Cm \text{ à } 18^\circ C$$

$$k = 0,450 W/C^\circ Cm \text{ à } 100^\circ C$$

- l'autre de plomb

$$k = 0,350 W/C^\circ Cm \text{ à } 0^\circ C$$

$$k = 0,326 W/C^\circ Cm \text{ à } 100^\circ C$$

Nous avons étudié les rapports $\frac{R_0}{R} = f(T)$ et $\beta = f(T)$. Les résultats nous permettent de conclure que R_0 et β demeurent fixes à 2 % près.

L'appareil ainsi décrit a permis d'effectuer des montées en température de 15°C/h sans déplacement important du zéro expérimental.

Il se caractérise en outre par :

- sa haute sensibilité inférieure à 3 $\mu W/mm$
- sa faible constante de temps qui permet d'atteindre rapidement l'équilibre thermique, lors de la mise en place d'un échantillon par exemple.

-:-:-:-

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- III-I QUELQUES RESULTATS A TEMPERATURE AMBIANTE
- III-II ETUDE DE LA VARIATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LiF ET PbTe
- III-III ETUDE DE LA TRANSFORMATION QUADRATIQUE CUBIQUE DANS
 DES SOLUTIONS SOLIDES DE TITANATES MIXTES DE
 STRONTIUM ET BARYUM
- III-IV ETUDE DU DURCISSEMENT STRUCTURAL DANS LE DURALUMIN
- III-V INFLUENCE DES DEFAUTS SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE
 DES HALOGENURES ALCALINS

III-I. QUELQUES RESULTATS A TEMPERATURE AMBIANTE

Nous avons appliqué ce dispositif à la mesure de conductivité thermique de différents matériaux. Sur le tableau ci-dessous figurent nos résultats expérimentaux et ceux de la littérature

	Valeurs W/C°Cm Expérimentales	Littérature	Auteur
KCl	695 10^{-4}	680 10^{-4} 650 10^{-4}	NBS (33) ACTA ELECTRONICA (32)
NaCl	645 10^{-4}	610 10^{-4} 650 10^{-4}	NBS (33) ACTA ELECTRONICA
LiF	1275 10^{-4}	1100 10^{-4} 1420 10^{-4} 310 10^{-4}	FABRY (27) ACTA ELECTRONICA NBS à 0°C
KI	229 10^{-4}	210 10^{-4}	ACTA ELECTRONICA
Bi ₂ Te ₃ (p)(1)	11,9 10^{-3}	30 10^{-3} 23 10^{-3}	NBS (⊕) GUENNOC (1) (⊕)
(n)	14 10^{-3}	16 10^{-3}	GOLDSMID (31) (⊕) (⊕) monocristal
PbTe	23 10^{-3} 27 10^{-3}	23 10^{-3}	IOFFE (31)
Dural	1,47	1,46	
Dural trempé	1,02		
Acier XC 110	0,485	0,50 0,46	FABRY (27) Mc ADAM (34)
Mica (e=50 μ)	71,7 10^{-4}	75,3 10^{-3}	LEES Handbook(40 Edit)
Téflon	30,6 10^{-4}	24,4 10^{-4}	
Afcodur	17,5 10^{-4}	14,6 10^{-4}	

(Nos résultats sont des valeurs moyennes)

(1) La différence entre les deux types de Bi₂Te₃ peut provenir de fluctuation due au frittage (présence de criques en surface).

III-II. ETUDE DE LA VARIATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LiF ET PbTe

Nous avons fait cette étude sur des échantillons de LiF et PbTe.

a) Fluorure de Lithium

La courbe obtenue pour LiF peut s'exprimer au moyen d'une équation empirique de la forme $k = \frac{38,7}{T}$ qui vérifie les résultats expérimentaux avec une précision de 2 %.

Le domaine étroit de variation ne permet pas cependant de déduire que le fluorure de Lithium suit exactement la loi théorique $k = k_0 T^{-1}$.

b) ^{pur}Tellure de Plomb

Pour le ^{pur}tellure de plomb, la loi de variation est presque linéaire. Il serait intéressant de pouvoir séparer les contributions du réseau (k_L) et des électrons (k_e).

$$k_T = k_L + k_e$$

Une théorie assez longue fournit pour k_e une approximation de la forme :

$$k_e = L \sigma T = T \frac{k^2}{e^2} \left(p + \frac{5}{2} \right)$$

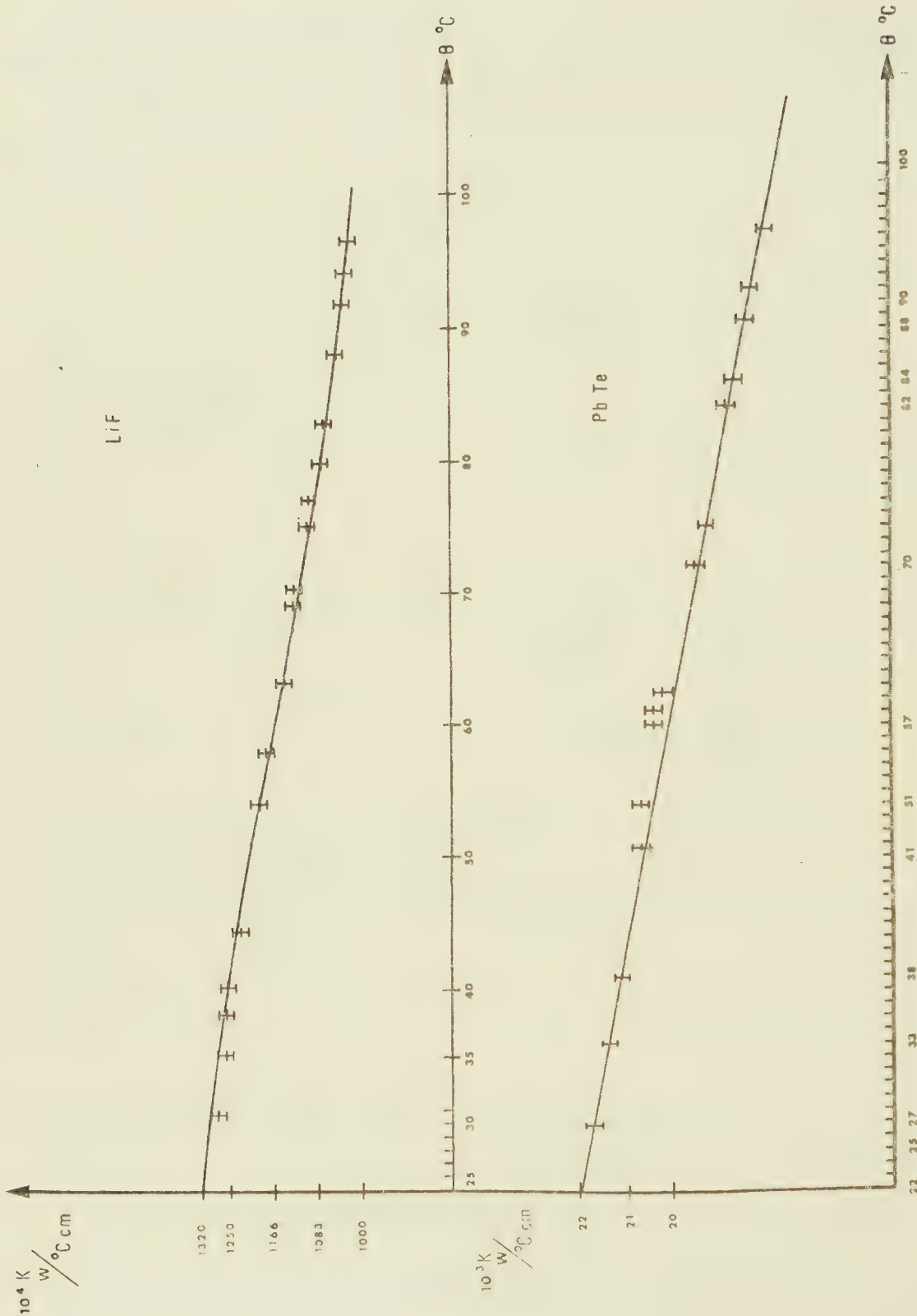


fig. 15 - VARIATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE AVEC LA TEMPERATURE
POUR LiF et PbTe

avec $p = -\frac{1}{2}$ (Déviatkova)

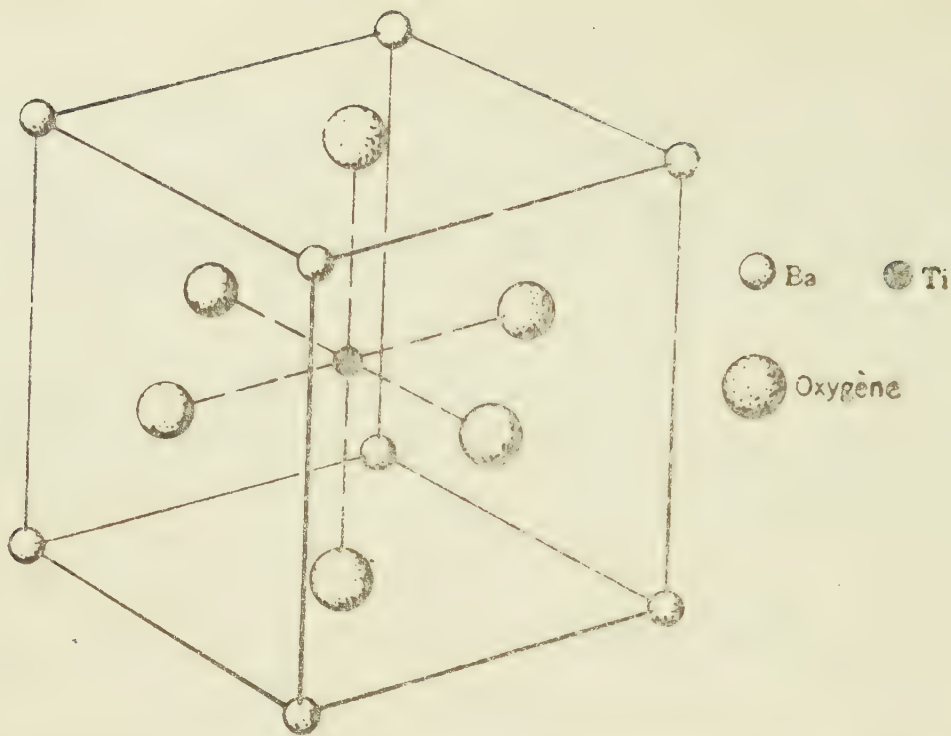
— étant susceptible d'être déduit par effet Hall.

Les résultats que nous avons obtenus sont en parfait accord avec ceux fournis par le "National Bureau of Standards" (33).

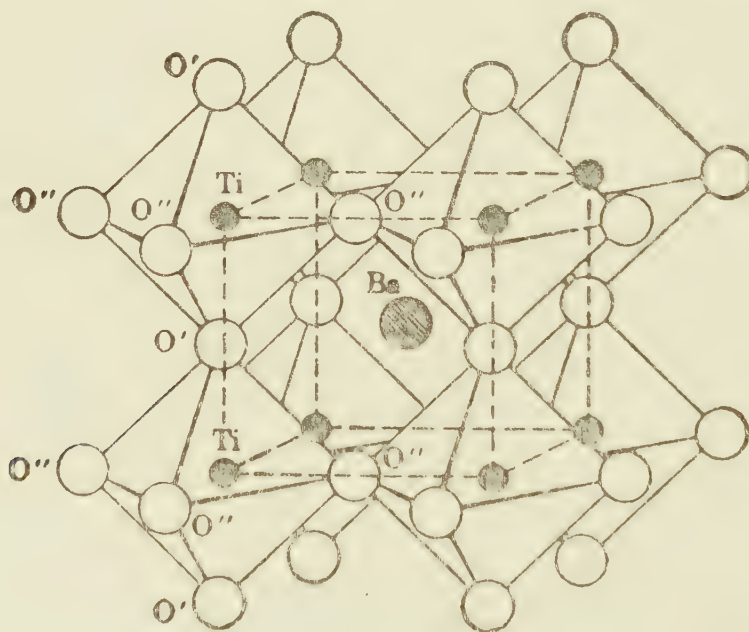
PbTe type p :

273°K		$23 \cdot 10^{-3}$
300°K	$22 \cdot 10^{-3}$	$\mu W/^{\circ}CCm$
373°K	$17.5 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-3} \mu W/^{\circ}CCm$

-:-:-:-



Structure cristalline du titanate de baryum (type perovskite). C'est une structure cubique, comportant des ions Ba^{2+} aux sommets du cube, des ions O^{2-} au centre des faces et un ion Ti^{4+} au centre du cube. Au-dessous de la température de Curie, la structure est légèrement déformée par rapport à celle de la figure. Le cristal qui a donné son nom à cette structure est le titanate de calcium.



Structure de BaTiO_3 . On remarque les octaèdres formés par les atomes d'oxygène autour des atomes de titane. Dans le texte, la lettre O' désigne les ions oxygène situés sur les plus courts segments reliant des atomes de titane.

III-III. ETUDE DE LA TRANSFORMATION QUADRATIQUE CUBIQUE DANS DES SOLUTIONS SOLIDES DE TITANATES MIXTES DE STRONTIUM ET BARYUM

Le Titanate de Baryum appartient à la famille des ferroélectriques du type Perovskite dont la structure, au-dessus de la température de Curie ($T = 120^{\circ}\text{C}$) est cubique. Pour des températures inférieures, $-5^{\circ}\text{C} < T < T_c$, il cristallise dans le système quadratique (figure 16).

Les études radiocristallographiques (36, 37) et par diffraction de neutrons ont permis de préciser la position de l'ion T_i^{4+} et de constater que la structure cubique confère à cet ion une très grande mobilité à l'intérieur de l'octaèdre formé par l'oxygène. Cette propriété a souvent été évoquée pour expliquer la cessation de la ferroélectricité au point de Curie. Les moments dipolaires spontanés étant susceptibles de prendre toutes les directions possibles possèdent une résultante nulle. Les études conduites sur des solutions solides de $\text{BaSr T}_i\text{O}_3$, dans lesquelles un ion strontium a été substitué à un ion baryum, confirment d'ailleurs en partie cette hypothèse.

Nous avons examiné, pour deux teneurs en Strontium (10 et 30 %), l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température.

Nous n'avons constaté aucune anomalie pour l'élément à 30 % de Strontium. Par contre, le titanate mixte à

10 % de strontium présente une diminution de conductivité au voisinage du point de Curie (figure 17). Ces variations sont en accord avec des mesures d'enthalpie effectuées sur des céramiques similaires (38).

Pour interpréter ces résultats, utilisons l'expression théorique de la conductivité thermique proposée par Leibfried et Schlömann. Cette relation est surtout valable pour des processus "U" (31).

$$k = \frac{24}{10} \frac{1}{4} \left(\frac{k}{h} \right)^3 \frac{M \delta \theta_D}{\gamma^2 T}$$

où δ^3 est le volume occupé par l'atome

M la masse par atome

θ_D la température de Debye

T la température

γ , k et h les constantes de Grüneisen, Boltzman et Planck.

Dans notre cas, M et δ^3 désigneront la Masse et le Volume du motif.

La décroissance de k nous conduit à supposer une diminution du volume δ^3 . Or, les travaux de G. Shirane et A. Takeda (35) confirment cette hypothèse puisque ceux-ci ont trouvé que la transformation quadratique cubique s'accompagne toujours d'une diminution du volume de la cellule élémentaire.

Pour BaTi_3O_3	$T_c = 125^\circ\text{C}$	$dv = - 0,073 \text{ \AA}^3$
(Ba 75 % Sr 25 %) Ti_3O_3	$T_c = 34^\circ\text{C}$	$dv = - 0,027 \text{ \AA}^3$



FIG. 17 - VARIATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE AVEC LA TEMPERATURE POUR
Ba 90 % Sr 10 % TiO_3

En prenant $64 \text{ \AA}^3$ comme volume moyen d'une maille, nous voyons que la variation relative de volume est de l'ordre de $2/1000$ soit $\frac{1}{3000}$ pour $\frac{d\epsilon}{\epsilon}$ ou $\frac{dk}{k}$ en supposant négligeable l'effet de la température.

En réalité, l'amplitude du phénomène est supérieure à 1 %, aussi nous devons rechercher une autre cause de diffusion de phonons. Nous pensons que celle-ci peut provenir de la structure en domaine. En effet, un cristal ferroélectrique est divisé en régions, chacune de celles-ci ayant une direction de polarisation spontanée. La très faible énergie de paroi (zone de transition entre deux domaines adjacents) confère à celle-ci une grande mobilité, d'où un accroissement possible de la conductivité thermique dans la phase quadratique.

L'absence de phénomène visible pour la céramique à 30 % proviendrait alors uniquement des variations beaucoup plus faibles du volume.

III-IV. ETUDE DU DURCISSEMENT STRUCTURAL DANS LE DURALUMIN

Le durcissement structural d'un alliage léger provient de la variation de solubilité à l'état solide, d'un métal ou d'un composé intermétallique entre la température ambiante et une température proche de l'eutectique. Pour un duralumin commercial, un chauffage à 495°C fait passer totalement l'aluminium en solution solide α . Un refroidissement brutal par trempe maintient à l'ambiante cette composition sursaturée. L'expérience prouve qu'après un recuit dit de maturation, l'alliage possède des caractéristiques mécaniques supérieures à celles du duralumin initial.

Certaines théories ayant admis que le durcissement structural ne débutait que grâce à une distorsion du réseau, nous avons examiné, à la température ambiante, l'influence de cette distorsion et de la reprecipitation de la solution solide sur la conductivité thermique.

Les résultats que nous avons obtenus mettent en évidence deux points :

- si l'amélioration des propriétés mécaniques apparaît progressivement, les modifications des qualités thermiques de l'alliage sont immédiates. Nous n'avons jamais observé, au cours des enregistrements, une évolution de la conductivité thermique : ce résultat suggère que la déformation du réseau, si elle existe, doit être très faible. Cette hypothèse a d'ailleurs été formulée par Guinier.

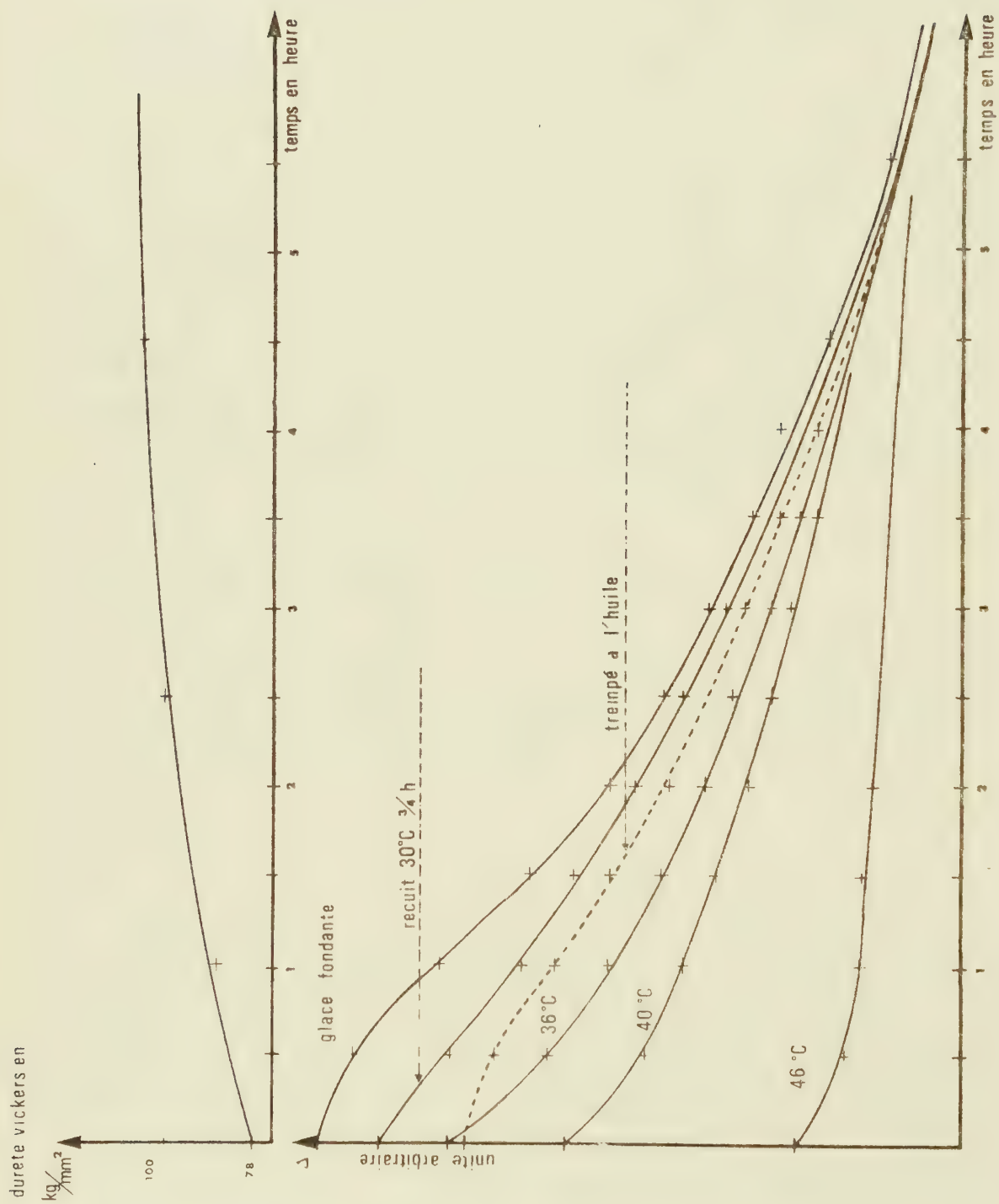


fig. 18 - DURETE VICKERS ET DEGAGEMENT INTERNE DE CHALEUR EN FONCTION DU TEMPS

- Les courbes de thermocinétiques, permettant de déduire la conductivité thermique, présentent toutes un dégagement interne de chaleur très lent (de l'ordre de 48 heures pour un vieillissement à la température ambiante). Ce phénomène est mis en évidence sur les courbes ci-contre (figure 18). Nous constatons que son amplitude dépend de la vitesse de trempe (trempe à la glace fondante ou à l'huile) et de la température de recuit (30, 36, 40, 46°C). Ce dégagement de chaleur devient indécélable après un recuit de 30 minutes à 85°C. Des mesures de dureté Vickers effectuées sur des échantillons identiques montrent que la dureté maximum est atteinte dans le même temps que l'équilibre thermique.

Cette propriété est spécifique au duralumin. Des expériences analogues faites sur le duralinox et l'aluminium n'ont révélé aucune anomalie, ce qui semble en accord avec l'absence de durcissement structural pour ces deux matériaux.

Il est probable que ce phénomène est dû à la migration des défauts créés. En effet, nous savons qu'au cours d'un recuit, les métaux se réorganisent pour tendre vers une énergie minimale, le réarrangement atomique s'effectuant aussi régulièrement que possible avec réduction du nombre de défauts.

III-V. INFLUENCE DES DEFAUTS SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

DES HALOGENURES ALCALINS

Les travaux de Klémens (22) ont prouvé que la conductivité thermique est profondément affectée par la présence de défauts dans un cristal. Ils détruisent la périodicité du réseau de trois manières différentes :

- variation locale de masse due aux défauts,
- variation des forces élastiques,
- création d'un champ de contrainte dû au volume différent de l'atome étranger.

Nous avons montré que la conductivité thermique dépend essentiellement des collisions phonons-phonons (Processus "N" et "U"). La diffusion des phonons, par les impuretés, se traduit par un changement de leur amplitude et de leur fréquence de vibration.

Dans les halogénures alcalins, nous avons examiné, à la température ambiante, l'influence d'un défaut de nature bien connue : le centre F, électron piégé par une lacune halogène (39, 40, 41).

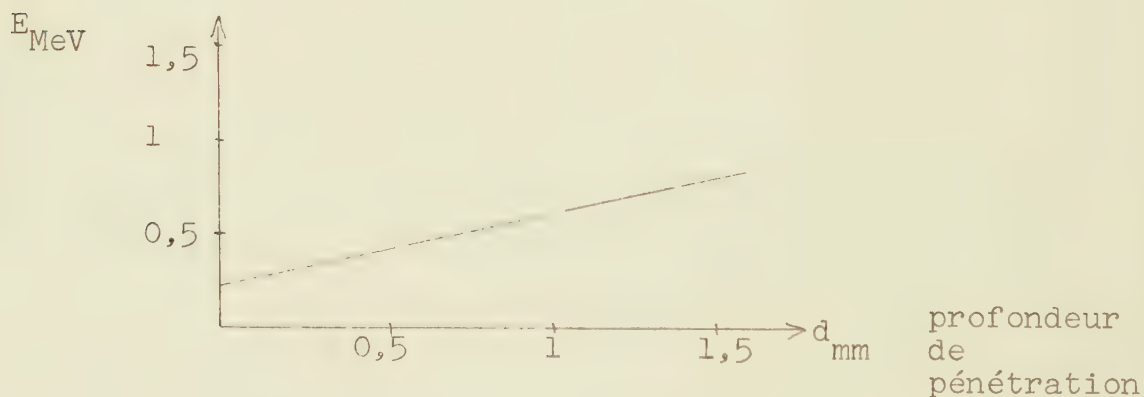
Il existe plusieurs procédés de coloration d'un cristal :

- par addition : le chauffage de l'halogénure alcalin en présence de la vapeur du métal,

- par irradiation, par rayonnement X ou γ
- par bombardement électronique.

Nous avons choisi le troisième procédé qui présente deux avantages : il n'introduit pas, dans le réseau, d'atomes étrangers et ne détériore pas l'état de surface de l'échantillon monocristallin.

Les électrons sont obtenus à partir d'un accélérateur Van de Graaf dont l'énergie est de 2 MeV. D'après les travaux de Varley, elle semble nécessaire pour saturer totalement le cristal en centres colorés. En effet, les dimensions des échantillons étant de 16 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, la courbe ci-dessous nous montre que, pour KCl, il faut une énergie supérieure à 1,2 MeV (42).



Un dispositif de balayage permet de colorer uniformément l'ensemble du cristal.

Mécanisme de formation

En pénétrant dans un solide, les électrons cèdent une fraction de leur énergie aux électrons du cristal qui, à leur tour, en transmettent une partie à d'autres électrons.

Le processus de création de lacunes a été expliqué par différents auteurs.

Le mécanisme le plus simple suppose que l'arrachement d'un électron à un ion halogène s'accompagne du passage de l'atome ainsi créé en position interstitielle. N'étant plus soumis à des forces électrostatiques, l'atome migre créant ainsi une lacune ionique négative qui, par piégeage d'un électron, fournira un centre F. Varley pense que l'électron incident ionise deux fois l'ion halogène. Celui-ci devenu positif serait attiré et donnerait naissance à un défaut de Frenkel. Cette théorie, qui suppose que l'ionisation n'est pas immédiatement neutralisée par les électrons incidents, paraît avoir une très faible probabilité. Klick propose un nouveau mécanisme d'ionisation dans lequel deux atomes de chlore s'unissent pour former une molécule qui occupe le site d'un ion avec création d'une lacune ionique négative. Cette dernière théorie paraît énergétiquement la plus probable bien que les deux précédentes ne soient pas à exclure.

Résultats

Toute cette étude a été effectuée en se plaçant dans les conditions de sensibilité maximale (1 %).

Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau suivant :

LiF	NaCl	KCl	KI
2 MeV 5mn - 13 μ A	2 MeV 10mn - 50 μ A	2 MeV 5mn - 50 μ A	
2 MeV 5mn - 5 μ A	2 MeV 5mn - 5 μ A	2 MeV 5mn - 5 μ A	2 MeV 5mn - 5 μ A
2 MeV 2mn - 5 μ A	2 MeV 2mn - 5 μ A		
2 MeV 1mn - 1 μ A	2 MeV 1mn - 1 μ A		2 MeV 1mn - 1 μ A
1 MeV 5mn - 3,7 μ A			

Cependant, quelles que soient les conditions d'irradiation et la nature de l'échantillon, nous n'avons jamais pu observer des variations de la conductivité thermique.

CONDUCTIVITE
THERMIQUE

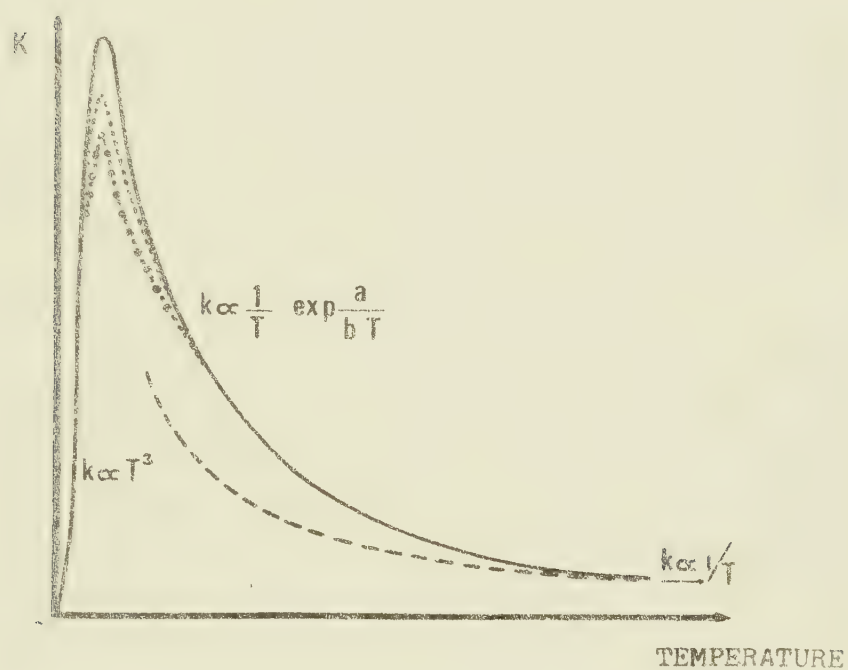


FIG. 19 ——— COMPOTEMENT THEORIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE
POUR UN CRISTAL PARFAIT DE DIMENSIONS FINIES
---- INFLUENCE DES DEFAUTS

Ce résultat est probablement dû à la prépondérance des processus Umklapp à la température ambiante, la loi en T^{-1} étant peu affectée par la présence de défauts dont la concentration est de l'ordre de 10^{18} par cm^3 .

Par contre, aux basses températures, l'influence du terme exponentiel dans l'expression de k ($k = k_0 T^3 \exp \frac{a}{bT}$) devrait montrer une diminution de la conductivité en fonction de la concentration en centres colorés (courbe ci-contre) car, au processus "U", s'ajoute l'effet des impuretés (figure 19) (43, 44).

Nous citerons, cependant, les travaux de E.D. Deviatkova et L.S. Stilbans (45) effectués à température ambiante sur KCl. Ces auteurs observent des variations de 15 % entre des cristaux vierges et des cristaux colorés additivement.

Une étude radiocristallographique rapide n'a révélé aucune modification.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons porté toute notre attention sur la réalisation d'un dispositif expérimental simple, maniable, de faible constante de temps et de haute sensibilité. Les résultats décrits montrent l'importance qu'il faut accorder à de telles qualités.

Les évolutions très faibles décelées au cours d'une transformation de phase ou d'un réarrangement structural n'ont pu être mises en évidence que par ces mesures de conductivité sous gradient thermique peu élevé.

L'étude de l'influence des défauts sur la conductivité thermique peut présenter un très grand intérêt théorique, mais les conditions de sensibilité optimales exigent, comme nous l'avons montré, que la détermination soit entreprise entre 10°K et 70°K. Nous espérons donc prolonger ce travail dans la région des basses températures.

Nous pensons, d'autre part, étendre également notre domaine expérimental vers les très hautes températures. Pour cela, nous envisageons de construire des éléments thermo-électriques en alliages Tungstène-Rhénium tout en conservant, pour le dispositif de mesure, une configuration géométrique semblable à celle que nous avons décrite dans le présent travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - H. ANGER, C. BAUMBERGER, H. GUENNOC
Annales de Radioélectricité, T.XVII,n°67, Janvier 1962
- 2 - Y. KANAÏ, R. NII
J.Phys.Chem.Solids, 8, 338-339, 1959.
- 3 - D.J. Mc NEIL
Brit.J.Appl.Phys., Vol.14, 113-116, 1963.
- 3bis - L. SICARD
Thèse, Lyon, 1959.
- 4 - B. ABELES, G.D. CODY, D.S. BEERS
J.of Applied Physics, Vol.31, n°9, Sept. 1960.
- 5 - M.G. HOLLAND, L.G. RUBIN
The Review of Scient.Inst., 33, 923-928, 1962.
- 6 - A.D. STUCKES
Brit.J.Appl.Phys., 12, 675-679, 1961.
- 7 - B. ABELES
J.Phys.Chem.Solids, 8, 340-343, 1959.
- 8 - J.C. THOMSON, B.A. YOUNGLOVE
J.Phys.Chem.Solids, 20, 146-149, 1961.
- 9 - R.G. MORRIS, J.G. HURST
Phys.Rev., 124, 1426-1430, 1961.
- 10 - F. KETTEL
J.Phys.Chem.Solids, 10, 52-58, 1959.
- 11 - A.D. STUCKES
Phil.Mag., 465, 84-99, 1960.
- 12 - M. VERNOTTE
Jour.Internat.de Trans. de la Chaleur
Communication 101, 1961.
- 13 - J. TAVERNIER
L'Onde Electrique, T.XLII, n°423, Juin 1962.
- 14 - C. HERNING
Phys.Rev., 95, 954-965, 1954.

- 15 - P.CARRUTHERS
Review of Modern Physics, 33, 1, Janvier 1961.
- 16 - P.J.PRICE
IBM, Jour.of Res.and Dev., T 1, n°2, Avril 1957.
Phil.Mag.46, 1252, 1955.
- 17 - P.G.KLEMENS
Solid State Physics, V.7, 1958.
- 18 - R. PEIERLS
Ann.de Physik, n° 3, 1055, 1928.
- 19 - H.B.G.CASIMIR
Physica, 6, 495, 1938.
- 20 - R.BERMAN
Advances in Physics, 2, 103-140, 1953.
- 21 - I.POMERANCHUK
Phys.Rev., 60, 820, 1941.
- 22 - P.G.KLEMENS
Proc.of Phys.Soc. London, A. 208, 108, 1951.
Proc.of Phys.Soc. London, A. 68, 1113, 1955.
Phys.Rev., 119, 2, 1960.
- 23 - J.CALLAWAY
Phys.Rev., 113, 1046, 1959.
- 24 - M.G.HOLLAND
Phys.Rev., 132, 6, 2461, 1963.
- 25 - J.TAVERNIER
Thèse, Paris, 1960.
- 26 - J.L.PETIT, L.SICARD, L.EYRAUD
C.R. Ac.Sc. Paris, t 252, n° 12, 1961.
- 27 - Ch.FABRY
Propagation de la Chaleur. 1961.
- 28 - N.D.WEILLS, E.A.RYDER
Trans. A.S.M.E., 71, 259-267, 1949.
- 29 - H.CORDIER
Annales de Physique, 5, 1961.
- 30 - J.M.MACQUERON, G.SINICKI, R.BERNARD
C.R.Ac.Sc.Paris, t 259, 1964.

- 31 - J.R.DRABBLE, H.J.GOLDSMID
Thermal Conduction in Semi-Conductors,
Pergamon Press, 1961.
- 32 - ACTA ELECTRONICA, Vol. 6, n° 2, Avril 1962.
- 33 - W.H. Mc ADAM
Transmission de la Chaleur. Dunod, Paris, 1961.
- 34 - AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS HANDBOOK, 2°Edit.
- 35 - G.SHIRANE, A.TAKEDA
Tokyo, Institute of Technology, Tokyo, 1950.
- 36 - H.F.KAY, P.VOUDSEN
Phil.Mag., Série 7, 40, 1019, 1949.
- 37 - H.D.MEGAW
Ferroelectricite in crystals Methuen, 1947.
- 38 - L.EYRAUD, J.L.PETIT, M.FETIVEAU
Jour.de Chimie Physique, 463, 1962.
- 39 - F.SEITZ
Rev.of Modern Physics, 26 Janvier 1964.
- 40 - P.PINARD
Thèse, Lyon, 1964.
- 41 - K.PRZIBRAM
Irradiation colours and luminescence, Pergamon Press.
- 42 - J.H.O.VARLEY
J.Nucl.Energy, V.1, 130-143, 1954.
- 43 - R.O.POHL
Phys.Rev., 118, 1489, 1960.
- 44 - G.A. SLACK
Phys.Rev., 105, 832, 1957.
- 45 - E.D.DEVIATKOVA, L.S.STILBANS
J.Tech.Phys.U.S.S.R., 22, 968, 1952.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

LA SUPRACONDUCTIVITE ET SES APPLICATIONS

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MM.R.BERNARD, Président

F.DAVOINE)
L.EYRAUD } Examineurs
H.GUENNOG)

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 24 Juin 1965

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

